V. M. POTAPOV
S. N. TATARINCHIK

Química orgánica

EDITORIAL MIR
MOSCÚ




ИЗДАТЕЛЬСТВО · МИР ·

В. М. ПОТАПОВ
С. Н. ТАТАРИНЧИК

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ»
МОСКВА

V. M. POTAPOV. S. N. TATARINCHIK

Química orgánica

Segunda edición

EDITORIAL MIR . MOSCÚ

Traducido del ruso por Neimi Sosa

A NUESTROS LECTORES:

"Mir" edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés, árabe y otros idiomas extranjeros. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y la técnica: manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia-ficción.

Dirijan sus opiniones a la Editorial "Mir", 1 Rizhski per., 2, 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS.

Primera edición 1979
Segunda edición 1983

Impreso en la URSS

На испанском языке

ÍNDICE

Parte I

HIDROCARBUROS

Parte II

COMPUESTOS CON FUNCIONES HOMOGÉNEAS

Parte III

COMPUESTOS HETEROFUNCIONALES

Parte IV

COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS

Parte V

CAPÍTULOS ESPECIALES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

DE LOS AUTORES

Química ogjánica en nuestra época atraviesa un período de agitado desarrollo. Son descubiertas toda una serie de nuevas sustancias no comunes por su composición y propiedades; se crean compuestos cada vez más nuevos para la utilización práctica en las más diversas ramas; son empleados con mayor amplitud los métodos modernos de investigación, fundamentados en los logros de la Física; se profundizan las nociones teóricas. Todo esto conduce a determinadas dificultades al estudiar la Química orgánica, cuando hay que darle cabida a un inmenso material dentro del marco del plan de estudios en las páginas de los manuales. Los autores están convencidos de que sólo existe un camino para la superación de estos obstáculos, prestar el máximo de atención a las leyes generales, dada la inevitable reducción del material puramente descriptivo.

Sobre la base de la Química orgánica, al igual que 100 años atrás, descansa la teoría de la estructura química de los compuestos orgánicos, creada por A. M. Bútlerov. Actualmente, esta teoría ha sido completada por la comprensión más profunda de la naturaleza de los enlaces químicos y de las causas en que transcurren las reacciones. En el mismo orden en que se encuentra la clasificación de Bútlerov, sobre la estructura de las moléculas, existe otra clasificación, la clasificación por los tipos de reacciones. Precisamente el descubrimiento de la naturaleza de las reacciones orgánicas ha permitido ir al enfoque de las transformaciones de las sustancias orgánicas, no como un conjunto de casos heterogéneos particulares difíciles de recordar, sino como un sistema armonioso.

Los autores se han esforzado en lo posible, dentro del marco del presente curso, por describir las leyes generales de la Química orgánica, al observar el estudio de la teoría no como objetivo en sí, sino como medio para una mejor comprensión, para una mejor memorización, que es en fin de cuentas el medio para facilitar el dominio del material. Al mismo tiempo la Química orgánica no se puede estudiar sin un material efectivo de sustancias concretas con sus métodos de obtención, sus propiedades y las ramas en que

se emplean. Los autores han tratado en primer orden de hacer una narración sobre las sustancias orgánicas que prácticamente son importantes y que reciben empleo en la industria, la agricultura y la medicina.

Como base para la confección del libro se ha hecho una clasificación de los compuestos orgánicos por grupos funcionales que determinan el comportamiento químico de las sustancias orgánicas. Primeramente se analizan hidrocarburos de diferentes tipos, los que componen una gran familia, que está relacionada con innumerables transiciones recíprocas, luego todos los derivados halogenados, derivados hidroxílicos, etc.

Al preparar esta nueva edición los autores se han esforzado por tomar en consideración las observaciones de las Comisiones de Química orgánica de la escuela politécnica V. I. Lenin de Moscú y de la escuela de peritaje químico-tecnológica D. I. Mendeléiev de Leningrado, así como también de los diferentes profesores de las escuelas de peritaje. El material está expuesto en plena correspondencia con el programa del curso de Química orgánica, aprobado en agosto del año 1974 para las escuelas de peritaje químicas por especialidades "Química analítica" y "Química de las explotaciones petrolíferas".

Los autores les estarán agradecidos a los lectores por las observaciones y los señalamientos críticos, que pueden redundar en un posterior perfeccionamiento del libro.

INTRODUCCIÓN

§ 1. Objeto de la Química orgánica y su importancia práctica. La Química orgánica con frecuencia es definida como la *química de los compuestos del carbono*. Tal definición provoca inmediatamente una interrogación: ¿y cómo se plantea la cuestión acerca de las sustancias inorgánicas muy conocidas, como los ácidos carbónico y cianhídrico y sus sales, puesto que éstas también contienen carbono? Realmente es imposible establecer un límite absolutamente preciso entre la Química orgánica y la inorgánica. Aunque una gran mayoría de los compuestos del carbono pertenecen a las sustancias orgánicas.

Existe también otra definición: la *Química orgánica es la química de los hidrocarburos y sus derivados*. Su profundo sentido quedará esclarecido posteriormente. Por ahora sólo esclareceremos que se denominan hidrocarburos, las sustancias orgánicas más simples, en cuya composición entran solamente átomos de dos elementos, el carbono y el hidrógeno. Al hablar precisamente acerca de los derivados, se tienen en cuenta las sustancias más complejas, que pueden obtenerse mediante la sustitución de los átomos de hidrógeno en los hidrocarburos por átomos de otros elementos o por agrupaciones complejas de átomos.

La denominación de *Química orgánica* surgió a principios del siglo XIX, cuando quedó esclarecido que las sustancias que contienen carbono son componentes principales de los organismos vegetales y animales.

La tarea inicial de la Química orgánica la constituyó el estudio de las sustancias que se hallan en la naturaleza viva. Sin embargo, gradualmente fueron tomando una mayor importancia los *productos de la síntesis orgánica*, que son las sustancias de obtención artificial; muchas de ellas no se encuentran en la Naturaleza. En el propio estudio de las sustancias naturales, de grado en grado se fue pasando de las simples hacia las más complejas, y luego también al estudio de los *procesos químicos* que conforman la base de la actividad vital. La Química orgánica contemporánea estudia tanto las sustancias naturales, como también las sustancias orgánicas sintéticas, la estructura de éstas, sus vías

de obtención, sus propiedades y las posibilidades de su utilización práctica. Con todo eso, además de los métodos puramente químicos, como lo son el análisis y la síntesis, se emplean ampliamente diversos métodos físicos.

Ya en tiempos de la prehistoria el hombre empleaba, para cubrir sus necesidades, sustancias orgánicas (productos alimenticios, madera, pieles de animales). En el transcurso de milenios la humanidad poco a poco ha ido aprendiendo a elaborar las sustancias orgánicas que se hallan en la Naturaleza: obtener tejidos de las fibras del algodón, de la lana, del lino y de la seda; convertir los cueros de los animales en piel mediante el curtido; extraer medicamentos, sustancias colorantes y odorantes de las plantas; obtener de las grasas la glicerina y los ácidos grasos; extraer el azúcar de la remolacha; transformar el caucho natural en goma; elaborar la madera, el carbón y el petróleo. Actualmente hay muchas ramas de la industria, tanto ligera, como la pesada, que se ocupan de la elaboración de las sustancias orgánicas: la petrolera y del gas, la petroquímica y la química del coque, la textil, alimenticia, farmacéutica, etc.

En los últimos decenios ha tomado una especial importancia la producción de compuestos sintéticos de alto peso molecular (polímeros), los que son utilizados en calidad de materiales de diseño, así como también para la fabricación de diferentes objetos domésticos. Al principio los materiales sintéticos se observaban simplemente como sustitutos de los materiales naturales (caucho, madera, piel, tejidos, resinas, etc). Aunque en los últimos tiempos los materiales sintéticos se han convertido verdaderamente en "sustitutos insustituibles": muchas tareas de la técnica moderna pueden ser resueltas simplemente con la utilización de los nuevos materiales sintéticos.

§ 2. Base de aprovisionamiento de materia prima de la industria de la síntesis orgánica. En el transcurso de muchas centurias la humanidad obtuvo las sustancias orgánicas que le eran necesarias, elaborando la materia prima vegetal y animal. Con esto, la diversidad de las sustancias orgánicas obtenidas en la industria, era pequeña, y los volúmenes de su producción resultaron bastante modestos.

A partir de la segunda mitad del siglo pasado el carbón de piedra alcanzó una importancia seria como materia prima. El alquitrán de hulla obtenido como producto lateral en la coquefacción, dio paso a la obtención industrial del benceno, del tolueno, del naftaleno y de otros hidrocarburos aromáticos. Estas sustancias a su vez pasaron a ser materia prima para la síntesis de los colorantes, de los preparados medicinales y de los explosivos. En nuestro siglo ha tomado cada vez una mayor importancia como materia prima el petróleo, cuyos componentes principales son los hidrocarburos parafínicos y nafténicos. El gas natural se ha con-

vertido también en una materia prima importante cuya parte integral es el hidrocarburo parafínico más simple, el metano CH_4. Las sustancias orgánicas se separan también de los esquistos. Ha conservado su importancia la madera cuyas reservas, a diferencia de las materias primas minerales, se restituyen constantemente.

Así, pues, la industria moderna está basada en la elaboración de la materia prima hidrocarbúrica. De la misma manera, los compuestos orgánicos más simples, los hidrocarburos, se han convertido no por simple formalidad, sino de hecho, en la base para la obtención de diferentes sustancias orgánicas. El acceso y el bajo costo de la materia prima hidrocarbúrica condujeron al rápido crecimiento de una nueva rama de la industria, la *industria de la síntesis orgánica.* Esta rama a su vez es la base para la producción de los materiales poliméricos (plásticos, cauchos sintéticos, fibras químicas), colorantes, medios para la protección de las plantas, detergentes, reactivos químicos, preparados medicinales, productos de la síntesis orgánica fina.

§ 3. Papel de los científicos rusos en el desarrollo de la Química orgánica. En Rusia trabajaron muchos célebres químicos-orgánicos: A. M. Bútlerov en los años 60 del siglo XIX con su Teoría de la estructura química, fundó las bases de la actual Química orgánica; su discípulo V. V. Markóvnikov (1834—1904) desarrolló los postulados teóricos de su maestro, y con sus investigaciones aplicadas descubrió la naturaleza química del petróleo. N. D. Zelinski (1861—1953) con sus discípulos estudió profundamente las transformaciones catalíticas de los hidrocarburos y creó los fundamentos de la Petroquímica. N. N. Zinin (1812—1880), M. G. Kúcherov (1850—1911), M. I. Konoválov (1858—1906), A. E. Arbúzov (1877—1968) descubrieron importantes transformaciones de las sustancias orgánicas, que sirvieron posteriormente como base para la creación de nuevas producciones químicas. F. F. Beilstein sintetizó los datos conocidos en su época en el "Manual de química orgánica", dando inicio al registro oficial de los compuestos orgánicos en el famoso "Beilstein" conocido actualmente por cada químico.

Una parte integral importante de la industria química resultan ser las producciones basadas en los logros de la Química orgánica. A éstas pertenecen:

1. La industria de la síntesis orgánica pesada (básica) que elabora los hidrocarburos de diferentes tipos, los compuestos orgánicos que contienen oxígeno (alcoholes, aldehidos, cetonas, ácidos, éteres), los compuestos orgánicos que contienen nitrógenos (aminas, nitrilos), los compuestos orgánicos que contienen halógenos; las sustancias que contienen fósforo, cromo y otros elementos. Una parte de la industria de la síntesis orgánica pesada es la industria petroquímica.

Los productos químicos elaborados en las empresas de la industria de la síntesis orgánica básica y de las plantas petroquímicas, se utilizan parcialmente en forma natural (detergentes, disolventes), pero principalmente se emplean como materia prima para las ramas enumeradas más abajo.

2. Producción de abonos orgánicos (urea) y de insecticidas para luchar contra los enemigos de la agricultura.

3. Industria de las resinas sintéticas y de los plásticos.

4. Industria del caucho sintético.

5. Industria de las fibras químicas.

6. Industria de pinturas y barnices.

7. Industria de colorantes de anilina.

8. Industria quimicofarmacéutica.

9. Producción de reactivos químicos y de sustancias de alta pureza.

CAPÍTULO 1

Nociones generales de la Química orgánica

§ 4. Particularidades de los compuestos orgánicos. El carbono es un elemento esencial en los compuestos orgánicos y en casi todas las sustancias orgánicas encontramos también el hidrógeno. Muchas sustancias orgánicas contienen oxígeno y nitrógeno, y con menor frecuencia entran en su composición los halógenos, el azufre y el fósforo. Los elementos antes enumerados forman el grupo de los *organógenos* que son los que muy a menudo encontramos en las moléculas de las sustancias orgánicas. En la composición de los llamados *compuestos organometálicos* y *semiorgánicos*, podemos encontrar cualquier elemento (exceptuando los gases inertes).

En la actualidad se conocen unos cuantos millones de compuestos que contienen carbono, siendo unos cuantos cientos de miles de los que no contienen carbono en su totalidad. La causa común de la variedad de los compuestos orgánicos radica en que en sus moléculas pueden entrar decenas (y algunas veces cientos y miles) de átomos que se distribuyen en diferente orden. El modo de podernos representar este "diferente orden", quedará claro a partir del estudio ulterior de la Química orgánica.

Los compuestos orgánicos típicos se caracterizan por determinadas propiedades que se diferencian de las propiedades de las sustancias inorgánicas. En la medida en que la inmensa mayoría de los compuestos inorgánicos son sustancias sólidas con altas temperaturas de fusión, una gran parte de los compuestos orgánicos son sustancias sólidas o líquidas de baja temperatura de fusión. Muchas reacciones de sustancias orgánicas transcurren con mayor lentitud que las reacciones de sustancias inorgánicas, a la vez que las transformaciones a menudo van simultáneamente en varias direcciones. Los compuestos orgánicos se descomponen a altas temperaturas, muchos de ellos gradualmente se oxidan en el aire. En general, se puede decir que las sustancias orgánicas típicas son menos estables que las inorgánicas típicas.

Posteriormente habremos de conocer que esas y otras diferencias externas tienen su causa profunda: en los compuestos orgánicos prevalece un cierto tipo de enlace químico que se diferencia de los inórganicos típicos.

§ 5. **Análisis elemental de las sustancias orgánicas.** El estudio de cualquier sustancia comienza por la obtención de ésta en forma pura (individual). Mientras tanto la obtención de una sustancia orgánica pura no es muy sencilla. En muchos casos es más fácil realizar la reacción misma que separar en forma pura el producto sintetizado. Para purificar las sustancias se utilizan los siguientes métodos.

Recristalización. Este método es utilizado también ampliamente en la Química inorgánica, es por lo que no exige explicaciones especiales. Señalemos solamente que como simple demostración (aunque no absolutamente segura) de la pureza de una sustancia cristalina, puede servir la constancia de su temperatura de fusión durante repetidas cristalizaciones ("recristalización hasta la temperatura de fusión constante"). Para demostrar la identidad de una sustancia sintetizada con otras que tenemos en calidad de muestra, se determina la temperatura de fusión de la mezcla de ambas sustancias: la ausencia de disminución de temperatura de fusión de la mezcla (o sea, la disminución de ésta en comparación con la temperatura de fusión de los componentes de la mezcla), nos indicará la identidad de las sustancias mezcladas.

Destilación. Este método en sus diferentes aspectos se utiliza con mucha frecuencia para purificar las sustancias orgánicas. Esto es tanto la destilación simple, como la destilación al vacío que permite disminuir la temperatura de ebullición, en comparación con la destilación a presión atmosférica, aproximadamente en 100 °C (un vacío corriente tiene presión residual de 1 a 10 mm Hg) o en 200 °C (alto vacío, presión residual, de 0,1 a 0,01 mm Hg). Un buen método de purificación es la destilación con vapor de agua.

Las instalaciones modernas para la destilación, columnas de rectificación, permiten separar las sustancias cuyas temperaturas de ebullición se diferencian solamente en unos grados.

Sublimación. Es el proceso de purificación relativamente poco utilizado, en el que se emplean las propiedades de una serie de sustancias de pasar del estado sólido al gaseoso, evadiendo el estado líquido. La sublimación es un método de purificación de las sustancias muy efectivo.

Extracción. Se basa en la división de las sustancias mediante la distribución de éstas entre disolventes inmiscibles. En el caso más simple, la extracción se realiza por medio de la agitación en un embudo separador de una solución acuosa de una sustancia orgánica con disolventes tales como el benceno, el éter y otros. Entonces la sustancia orgánica pasa de la capa acuosa a la capa del disolvente orgánico. Así se separan las sustancias orgánicas de las sales inorgánicas, y también diferentes sustancias orgánicas unas de otras. Existen aparatos para la realización automática repetida de la extracción.

Cromatografía. Está basada en las diferencias de las propiedades absorbentes de las sustancias. Los fundamentos de este método fueron creados por el científico ruso M. S. Tsvet (1903). Ahora existen una serie de variantes de la cromatografía y este método se emplea frecuentemente para la purificación y demostración de la individualidad de las sustancias.

El principio común de todos los métodos cromatográficos, consiste en que la mezcla a separar la dejamos pasar por un ***absorbente***, que es la sustancia capaz de interaccionar diversamente con los componentes de la mezcla a separar. De esta forma las sustancias que están absorbidas con más fuerza se van rezagando en su movimiento de las que son absorbidas débilmente, y así es cómo se produce la separación de éstas. En la forma más evidente este proceso transcurre en las *columnas cromatográficas* (fig. 1). Pequeñas cantidades de sustancias se separan o se identifican mediante la *cromatografía sobre papel* o sobre una fina capa de otros absorbentes que pueden ser el óxido de aluminio, silicagel y otros (*cromatografía de capas finas*).

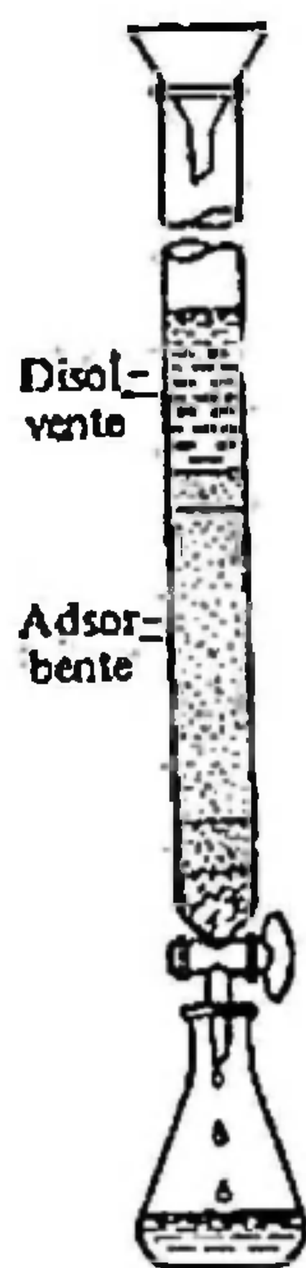


Fig. 1. Columna cromatográfica

En particular es muy efectiva la *cromatografía gas-líquido*, en la cual se hacen pasar por el absorbente los vapores de las sustancias orgánicas. Muchas sustancias descritas en su tiempo como individuales, al estudiarse por el método de cromatografía gas-líquido, resultan ser mezcla de varios componentes. Las sustancias depuradas mediante la cromatografía gas-líquido poseen en la actualidad la característica superior de pureza de la sustancia, aunque no absoluta: son conocidas mezclas que no se separan ni con este método.

Todos estos métodos de purificación de las sustancias orgánicas se utilizan no sólo en los laboratorios, sino también en la industria.

Una sustancia orgánica pura se caracteriza habitualmente por tener las siguientes constantes.

Temperatura de fusión. Mientras más pura es una sustancia, más estrecho será su intervalo de fusión. Generalmente este intervalo se halla entre los 0,5 y 1,0 °C.

Temperatura de ebullición. El intervalo de ésta para las sustancias puras, destiladas en las columnas de rectificación, lo componen unas decenas de grados.

Densidad relativa. Se expresa por la relación de la masa de la sustancia a una determinada temperatura (generalmente 20 °C) a la masa del agua tomada en el mismo volumen a 4 °C.

Índice de refracción. Su determinación para las sustancias orgánicas líquidas se realiza en un refractómetro. El índice de re-

fracción depende de la naturaleza de la sustancia, así como también de su pureza. Además de esto, el índice de refracción sirve de base para el cálculo de la refracción molecular (sobre el cual más detalladamente hablaremos al final de este libro).

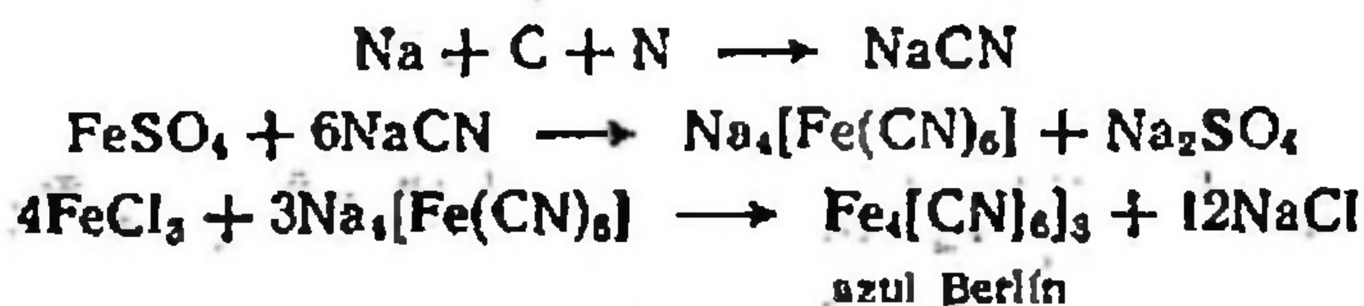
Análisis cuantitativo y cualitativo elemental. El estudio de una sustancia orgánica en forma pura, generalmente comienza con el esclarecimiento de cuáles elementos entran en su composición, o sea, con el *análisis cualitativo de elementos.*

La determinación cualitativa del carbono y del hidrógeno está basada en la oxidación de las sustancias orgánicas. De esta manera, el carbono que entra en la composición de una sustancia orgánica, forma el dióxido de carbono (gas carbónico), y el hidrógeno, el agua. La sustancia se mezcla con óxido cúprico y se calienta en un tubo de ensayo con un tubo de evacuación de gases que está sumergido en agua de cal (fig. 2). El óxido cúprico oxida la sustancia orgánica. El carbono que entra en su composición, forma el gas carbónico CO_2, el cual podemos detectar por el precipitado de $CaCO_3$ que se desprende. Del hidrógeno obtenemos el agua, las gotas de ésta podemos verlas en la parte superior del tubo de ensayo, y también se pueden detectar por la aparición del color azul que toma el sulfato de cobre deshidratado.

Para el *oxígeno*, que frecuentemente entra en la composición de las sustancias orgánicas, no existe reacción cualitativa, aunque hay métodos para su determinación cuantitativa.

El *nitrógeno* se determina en la composición de las sustancias orgánicas fundiendo en un tubo de ensayo una pequeña porción de ésta con sodio metálico: el nitrógeno forma el cianuro de sodio NaCN. Este último podemos determinarlo con ayuda de una muy conocida reacción de Química inorgánica, que da lugar a la formación del azul Berlín (es una coloración azul, que aparece después de añadir sales de hierro divalentes y trivalentes).

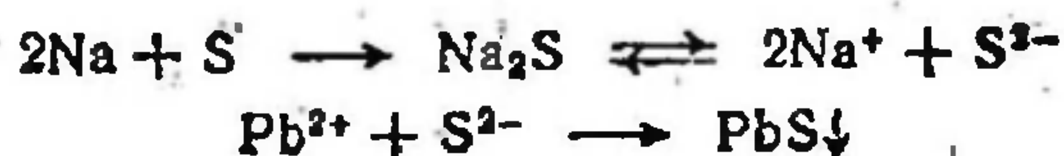
Los procesos químicos que tienen lugar al detectar el nitrógeno, podemos presentarlos mediante las siguientes ecuaciones:



$$Na + C + N \longrightarrow NaCN$$
$$FeSO_4 + 6NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4$$
$$4FeCl_3 + 3Na_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow \underset{\text{azul Berlín}}{Fe_4[CN]_6]_3} + 12NaCl$$

Durante la fundición con el sodio metálico pasan a la forma inorgánica ("se mineralizan") también otros elementos los que pueden entrar en la composición de las moléculas orgánicas.

Así, el azufre forma el sulfuro de sodio Na_2S, el que podemos detectar con ayuda del nitrato de plomo: el desprendimiento de un precipitado negro de PbS (sulfuro de plomo) indica la presencia del azufre en la sustancia orgánica:



$$2Na + S \longrightarrow Na_2S \rightleftharpoons 2Na^+ + S^{2-}$$
$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS\downarrow$$

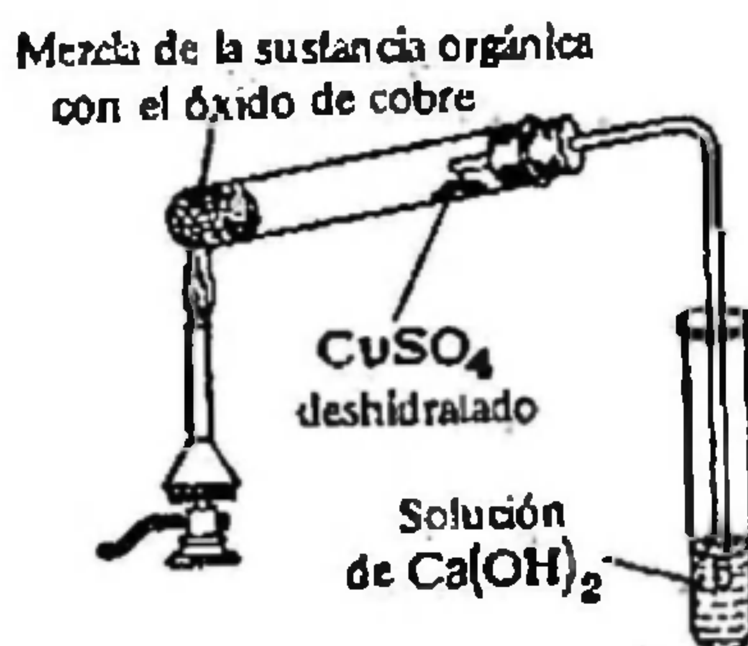


Fig. 2. Detección del carbono e hidrógeno

Los halógenos se convierten en sus correspondientes sales, las que forman precipitados con una solución de nitrato de plata. Los halógenos podemos detectarlos también mediante la *prueba de Beilstein*, o sea, por el color verde de la llama a la cual ha sido expuesto un alambre de cobre con una sustancia que contenga halógenos.

En lugar de fundir una sustancia orgánica con sodio, podemos separarla si hacemos actuar sobre ella algún oxidante fuerte (peróxido de sodio, ácido nítrico, una mezcla crómica). Los elementos al pasar al estado iónico, pueden ser descubiertos por las reacciones normales, conocidas ya de la Química inorgánica.

El *análisis cuantitativo elemental* de sustancias orgánicas se realiza por medio de la quema de éstas (generalmente en una corriente de oxígeno) en los aparatos que permiten captar cuantitativamente los productos de la combustión. Si la sustancia contiene sólo cuatro elementos: el carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, entonces se captan y se pesan el dióxido de carbono y el agua, que se forman al quemarse las sustancias (el nitrógeno se desprende en forma libre). Si además hay azufre, halógenos y otros elementos, al aparato se le une un tubo de absorción adicional para captar los compuestos de estos elementos. Han sido elaboradas muchas variantes diferentes de la quema cuantitativa de los compuestos orgánicos. Estas variantes se diferencian por los aparatos, las condiciones de combustión y la captación de los productos que se forman. En la fig. 3 está representada la instalación más difundida en la URSS para el análisis elemental por el método de M. O. Korshun. Existen también aparatos automáticos para la realización del análisis elemental.

Para disminuir el consumo de las sustancias y acelerar el trabajo, en los laboratorios científicos, en la práctica, se utilizan exclusivamente microdeterminaciones, o sea, se trabaja en estos aparatos, los que dan la posibilidad de utilizar para el análisis de 3 a 5 mg de sustancia.

Supongamos, por ejemplo, que para realizar un microanálisis elemental, fue tomada una muestra pesada de 4,52 mg de una

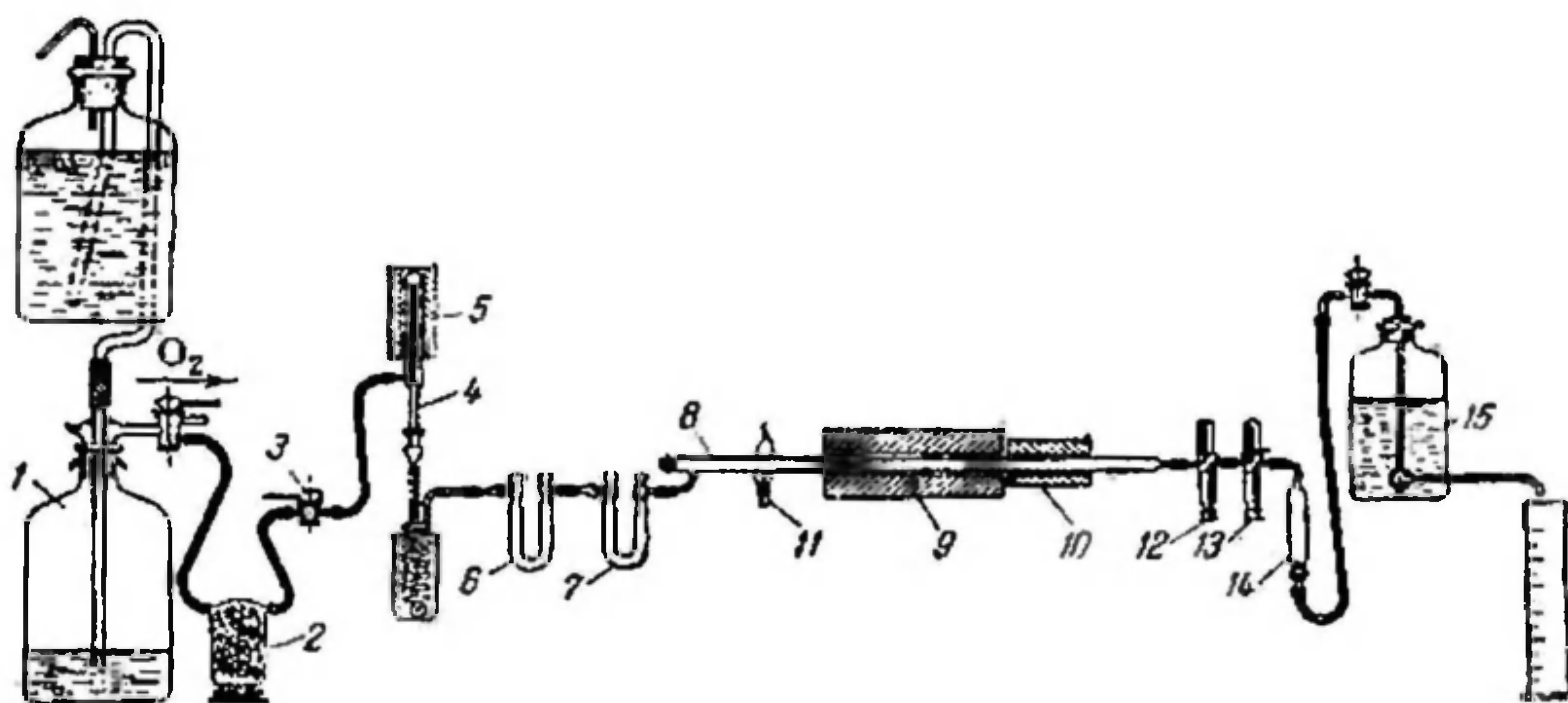


Fig. 3. Aparato para determinar el carbono y el hidrógeno por el método de M. O. Korshun:

1—gasómetro; 2—frasco de secado; 3—llave; 4—aparato para purificar el oxígeno; 5, 9, 10—hornos eléctricos; 6, 7—aparatos para la absorción del H_2O y CO_2, que se forman después de purificar el oxígeno; 8—tubo para la incineración; 11—mechero de gas; 12, 13—aparatos para absorción del H_2O y CO_2, detectados después de la incineración de la prueba; 14—tubo aislador; 15—aspirador.

sustancia orgánica, compuesta por el carbono, oxígeno e hidrógeno, y que después de la quema de ésta, se obtuvieron 9,18 mg de CO_2 y 2,88 mg de H_2O. Los productos de la quema contienen todo el carbono e hidrógeno que se encontraban en la muestra pesada de la sustancia analizada. Por estos datos se pueden sacar las cantidades en peso de estos elementos en la muestra pesada (2.51 mg de carbono y 0.32 mg de hidrógeno) y después el tanto por ciento de su composición. En el ejemplo antes dado se obtienen 55,6% de carbono y 7,08% de hidrógeno. Lo restante (37,3%) corresponde al oxígeno. Para transformar las porciones en peso de los elementos en las correlaciones de sus átomos, hay que dividir las porciones en tanto por ciento entre las masas atómicas de los correspondientes elementos. De esta forma, se obtienen los números 4,63 C : 7,08 H : 2,33 O. Realizando la división de esta relación entre el número más pequeño de éstos, obtendremos una relación más cómoda 1,99 : 3,05 : 1,00 ó en números enteros 2 : 3 : 1.

Los números hallados expresan la proporción entre los átomos de C, H y O en la molécula de la sustancia que se analiza, es decir, su fórmula más sencilla se puede anotar de esta forma: C_2H_3O. Esto, sin embargo, no significa que la composición de la molécula sea precisamente tal, ésta puede ser duplicada y triplicada y, en general, responder a la fórmula $(C_2H_3O)_n$.

Para solucionar la cuestión acerca de la fórmula molecular es necesario determinar la *masa molecular relativa* (*masa molecular*) de la sustancia. Con este fin resultan ser útiles muchos métodos como, por ejemplo, la medición de la presión del vapor o la disminución de la temperatura de solidificación. Obtenida para

nuestro ejemplo la masa molecular del orden de 90, tendríamos derecho a considerar como fórmula molecular $C_4H_6O_2$.

§ 6. Fenómeno de la isomería. Del estudio de los compuestos inorgánicos sabemos que la fórmula molecular generalmente sirve de "tarjeta de presentación" exacta de los compuestos. La fórmula H_2SO_4 sin ninguna duda es la fórmula del ácido sulfúrico, $NaHCO_3$ es la fórmula del bicarbonato de sodio, etc. Un caso diferente encontramos en la Química orgánica: distintas sustancias orgánicas pueden tener una misma fórmula molecular. Así, por ejemplo, la fórmula C_2H_6O pertenece a dos sustancias: al gas nombrado éter dimetílico y al líquido nombrado alcohol etílico. ¡La fórmula C_4H_8O pertenece a 21 sustancias!

Diferentes sustancias que tienen igual fórmula molecular reciben el nombre de isómeros, y el fenómeno mismo, el nombre de isomería (del griego *isomeros*, compuesto de partes iguales).

¿Cuál es la razón de la diferencia entre los isómeros? En vista de que están compuestos de moléculas iguales (esto se desprende de la definición de isomería), entonces la causa de su diferencia podemos buscarla sólo en el orden diferente de enlaces entre los átomos en la molécula. Así, el fenómeno de la isomería, obliga a no conformarnos con la fórmula molecular establecida y continuar adelante esclareciendo los detalles de la estructura interior de las moléculas de las sustancias orgánicas. Por esto, el fenómeno de la isomería (descubierto ya a principios del siglo pasado) sirvió de estímulo constante para el desarrollo del punto de vista teórico de la Química orgánica.

La existencia de los isómeros no hace suficientemente sencillas las fórmulas moleculares comunes a las sustancias inorgánicas. Por esto, una de las más importantes condiciones para el estudio efectivo de la Química orgánica consiste en encontrar la forma más rápida de dominar un nuevo tipo de fórmula, la fórmula de la estructura (fórmulas estructurales). Con ellas nos familiarizaremos en uno de los próximos párrafos.

§ 7. Ideas iniciales sobre la naturaleza de los compuestos orgánicos. Cualquier ciencia comienza su camino por ordenar y clasificar el material real recopilado. En Química evidentemente se trata ante todo de la clasificación de los compuestos químicos. Hasta el siglo XVIII los químicos no hacían diferencias entre minerales y sustancias orgánicas. Por ejemplo, "sales" se nombraban las sustancias cristalinas incoloras, solubles en agua: aquí, junto a la sal común inorgánica y otras sales, entraban las sustancias orgánicas — el ácido succínico y el ácido oxálico. Se consideraban "aceites" todos los líquidos densos, a éstos pertenecían no sólo los aceites vegetales, sino el "aceite de vitriolo" (nombre que todavía se le da en la técnica al ácido sulfúrico concentrado) y el "aceite de cremor" (hidróxido de potasio que se esfuma en el

aire); el cloruro de zinc, que también fácilmente absorbe la humedad del aire y se convierte en un líquido denso. Se consideraban como sustancias alcohólicas los líquidos volátiles. En correspondencia con esta definición, en este grupo se incluían el alcohol vínico, el cloruro de estaño, el ácido clorhídrico y la solución acuosa de amoníaco.

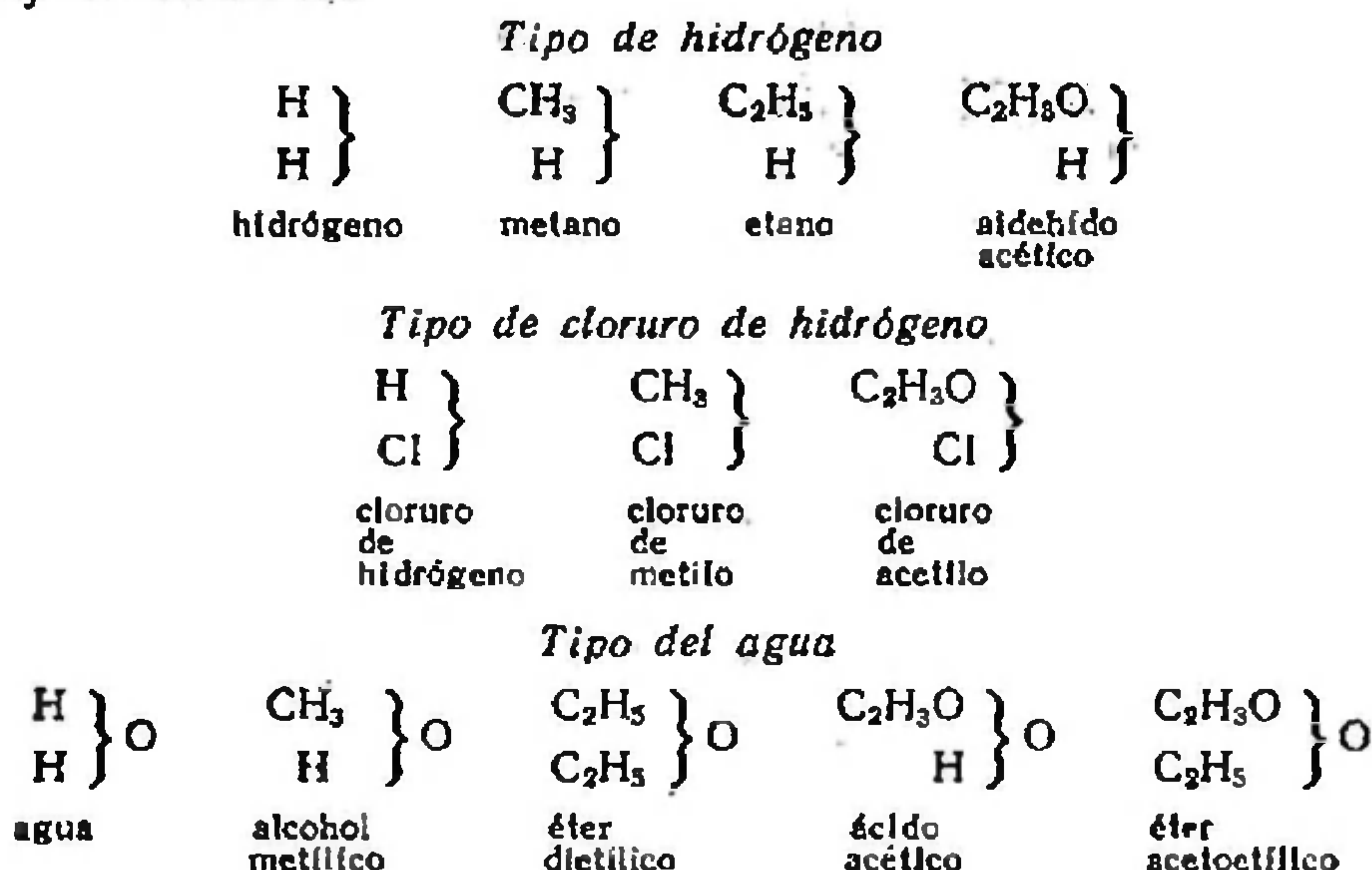
A mediados del siglo XVIII de los organismos animales y vegetales, se hizo una extracción de un considerable número de sustancias, que por sus propiedades y composición tenían mucho en común y al mismo tiempo se diferenciaban visiblemente de las sustancias minerales (inorgánicas). Las sustancias de procedencia vegetal y mineral se les comenzó a nombrar *orgánicas*. A principios del siglo XIX el célebre químico sueco Berzelius en su manual de química marcó un preciso límite entre las sustancias minerales y orgánicas. La diferencia principal la observó en que las sustancias orgánicas, al parecer, se obtenían sólo de los organismos vivos con la participación de una "fuerza viva" misteriosa, y que en el mismo laboratorio tal síntesis era imposible de realizarse.

La noción acerca de la necesidad de la participación de una "fuerza viva" en la formación de los compuestos orgánicos recibió el nombre de vitalismo (del latín *vita*, vida). Esta fue la misma manifestación del idealismo, como la creencia también en la existencia del "alma" en la biología. El error de los conceptos del vitalismo fue demostrado aún en la primera mitad del siglo XIX por la síntesis de muchas sustancias orgánicas. Unos importantes jalones en este camino fueron la obtención de la urea a partir de una sustancia inorgánica, cianato de amonio (Wöhler, 1828), la síntesis de las grasas (Berthelot, 1854) y síntesis de las sustancias sacarinas (Bútlerov, 1861).

Los primeros intentos de explicar la naturaleza de los compuestos orgánicos fueron hechos en los años 20—30 del siglo pasado por el científico Berzelius en su teoría de la dualidad o teoría de los radicales. La denominación "la teoría de dualidad" (del latín *duos*, dos) está relacionada con lo que Berzelius suponía que las sustancias orgánicas estaban formadas por dos partes. Estas partes las nombró radicales, lo que está unido al segundo nombre de su teoría. Se consideraba que los radicales eran "elementos auténticos de la Química orgánica", que éstos, sin sufrir cambios, podían pasar de un compuesto a otro. En estos conceptos de Berzelius está reflejada correctamente una de las particularidades de las moléculas orgánicas, que es la presencia en ellas de determinados agrupamientos de átomos estables, que no son afectados por las transformaciones químicas. Berzelius, sin embargo, no tenía razón, cuando consideraba esta estabilidad absoluta e insistía en la posibilidad del desprendimiento de los radicales en forma libre. Ingenuos fueron también los conceptos de Berzelius sobre el papel de las cargas eléctricas en las moléculas orgánicas. Además, conociendo ahora con firmeza, que los radicales orgáni-

cos y los iones son partículas intermedias que existen realmente en el paso de transformación de las sustancias orgánicas, no podemos juzgar estos conceptos de Berzelius de una forma tan categórica como se hizo a finales del siglo XIX y principios del siglo XX.

En los años 40—50 del siglo XIX entra a ocupar el lugar de la teoría de los radicales, la *teoría de los tipos*, relacionada fundamentalmente con el nombre del científico francés Gerhardt. Todos los compuestos orgánicos se consideraban por él como derivados de sustancias simples: el hidrógeno, el cloruro de hidrógeno, el agua y el amoníaco:



Con este enfoque para muchos compuestos orgánicos se obtenían fórmulas que coinciden con las fórmulas estructurales actuales. Sin embargo, los partidarios de la teoría de los tipos introdujeron en ésta un contenido totalmente diferente: las fórmulas de la teoría de los tipos, son solamente unas fórmulas de transformación. Para una sustancia se escribían gran cantidad de fórmulas diferentes, en dependencia de las reacciones químicas, que querían expresarse con estas fórmulas. Los partidarios de la teoría de los tipos consideraban la estructura interior de las moléculas por principio incognoscible, manteniéndose con esto en una posición de agnosticismo, que es el estudio filosófico erróneo que pone límites al conocimiento humano.

A la par de las teorías principales existían no pocos diversos variedades de éstas. Los autores de estas variantes, consideraban tan esencial la diferencia, que frecuentemente sólo reconocían su propia interpretación, rechazando todas las demás. Como resultado los químicos con frecuencia se comprendían mal unos a otros. Un cuadro vivo del estado de la Química orgánica en la primera mitad del siglo XIX lo describe Hell en su libro "Historia de la Química orgánica": "... en los años 40—50 en esta rama

gobernaba una verdadera anarquía, que llevó a la desesperaci a muchos químicos y obstaculizaba el tranquilo desarrollo de la ciencia. Se utilizaban juntos los pesos atómicos de Berzelius, Dumas, Gerhardt-Laurent, y también los pesos equivalentes de Gmelin. Por esto las fórmulas químicas de los compuestos orgánicos, representaban en sí un cuadro variado y poco atrayente... Si en algún lugar se encontraban con las fórmulas H_2O_2 entonces era necesario escoger, si significaba agua o peróxido de hidrógeno. La fórmula C_2H_4 significaba, dependiendo a qué campo pertenecía el autor, el gas de los pantanos (metano) o etileno".

En los años 50 del siglo pasado "la anarquía" en la Química poco a poco fue en decadencia. Como resultado de los trabajos de Frankland y Kekulé, en la Química se fortaleció el concepto de *valencia*. En particular, Kekulé desarrolló la idea de que el carbono tiene cuatro valencias. Gracias al esfuerzo de Cannizzaro se esclareció la cuestión sobre las masas moleculares y atómicas y sobre los equivalentes.

En 1860 más de 140 principales químicos de diferentes países de Europa se reunieron en un Congreso Internacional en la ciudad de Carlsruhe. En este congreso se logró una comprensión unánime de los conceptos fundamentales de la Química (átomo, molécula, equivalente), fue reconocida la justeza de la ley de Avogadro, entraron en uso los valores correctos de las masas atómicas de los elementos. Todos estos éxitos de la ciencia prepararon las condiciones para una nueva etapa de desarrollo de la Química orgánica que es la aparición de la Teoría de la estructura química de los compuestos orgánicos.

§ 8. Teoría de la estructura química de los compuestos orgánicos. El fundador de la teoría de la estructura química de los compuestos orgánicos fue el famoso químico ruso A. M. Bútlerov (1828—1886). Los principales conceptos de su teoría, Bútlerov los formuló en los años 1858—1861. Nos trae alguna dificultad el hecho de que el fundador de la teoría de la estructura, no formuló punto por punto los conceptos de su teoría en un solo lugar, sino estos conceptos pasan de parte a parte en todo el trabajo científico del mismo Bútlerov y de sus discípulos.

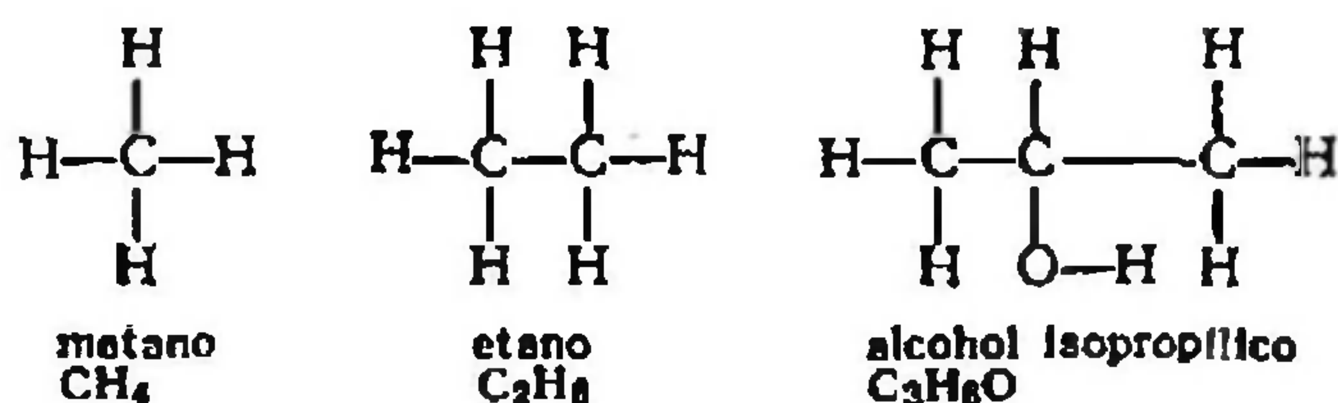
1. Los átomos en las moléculas orgánicas están enlazados unos a otros en un orden determinado por las fuerzas químicas. Este orden Bútlerov lo nombró estructura química. En los tiempos de Bútlerov el nombre de estas fuerzas "fuerzas de valencias" eran sólo las palabras. En nuestros tiempos se ha aclarado, que las fuerzas de valencias tienen una naturaleza electrónica (véase § 11).

2. La estructura se puede estudiar experimentalmente, utilizando métodos químicos, el análisis y la síntesis. En nuestros tiempos para determinar la estructura se utilizan ampliamente también los métodos físicos: diferentes tipos de espectroscopia óptica, la

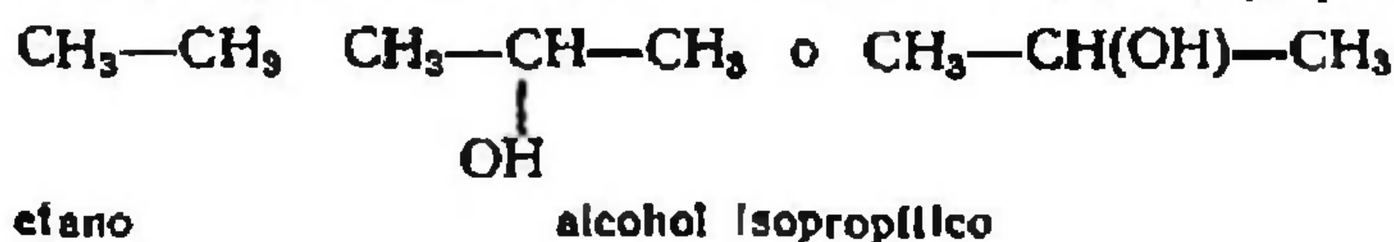
resonancia magnética nuclear, la espectrometría de masa, la radiografía, la electronografía y la determinación de los momentos dipolares.

Los métodos físicos, en primer lugar la radiografía y la electronografía, permiten determinar la posición real de cada átomo en la molécula y obtener como si fuera su fotografía. Esta distribución concuerda con la determinada por el método puramente químico. Es por lo que con frecuencia hablamos simplemente sobre la *estructura de las moléculas*, omitiendo el adjetivo "química", que obligatoriamente empleaba Bútlerov.

3. Las fórmulas de estructura expresan el orden del enlace químico de los átomos. En las fórmulas de estructura (fórmulas estructurales) los símbolos de los elementos están unidos por guiones que condicionalmente representan el enlace químico, por ejemplo:



Las fórmulas estructurales escritas en forma ramificada (o sea, señalando cada átomo y cada enlace), al haber una pequeña complicación en la molécula, se hacen difíciles de leer. Por eso desde un principio es necesario acostumbrarse a las fórmulas estructurales con escritura abreviada (corta), por ejemplo:



Como se ve en los ejemplos anteriormente expuestos, en la escritura abreviada al lado del átomo de carbono se colocan inmediatamente enlazados a él los átomos y grupos, después se pone un guión y luego se pasa al otro átomo de carbono con los sustituyentes situados junto a él. Para abreviar aún más la escritura, algunas veces se eliminan los guiones, por ejemplo, $CH_3CH(OH)CH_3$

Al construir las fórmulas estructurales de los compuestos orgánicos es necesario tener en cuenta la valencia de los elementos, o sea, los organógenos, hallada experimentalmente. Así, la valencia del carbono es 4; la del hidrógeno, 1; la del oxígeno, 2, y la de los halógenos, 1. El nitrógeno, la plata y el fósforo pueden encontrarse con diferentes estados de valencia.

4. Cada sustancia tiene una fórmula estructural determinada, que refleja el orden de los enlaces químicos de los átomos en una molécula que existe realmente. Esta idea está profundamente materialista, correcta desde el punto de vista filosófico: en la base descansa un objeto que existe realmente en la Naturaleza, que es una molécula, y la fórmula estructural debe reflejar de la manera más exacta este objeto. A la realización de este requerimiento están dirigidos todos los "perfeccionamientos" modernos en la

escritura de las fórmulas de las sustancias orgánicas, o sea, la introducción en estas designaciones de parejas electrónicas, flechas, líneas de puntos y signos de cargas. Todo esto mejora las correspondencias entre la fórmula y la molécula real, o sea, responde a los principios de la Teoría de la estructura.

5. Los átomos enlazados en la molécula ejercen una influencia unos en otros: las propiedades de cada átomo en la composición de las moléculas dependen no sólo de su naturaleza propiamente dicha, sino también del medio ambiente en que el átomo se encuentra. La influencia mutua de los átomos, constantemente vamos a encontrarla en todo el curso de la Química orgánica. Por el momento nos limitamos a un simple ejemplo: en la molécula del agua y en la molécula del cloruro de hidrógeno se tiene un átomo de hidrógeno, pero ¡ cuán diferentes son sus propiedades en ambas sustancias!

6. Las propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos se determinan por la composición y la estructura de sus moléculas. En los tiempos de Bútlerov podía sólo juzgarse sobre la estructura *química*, es decir, sobre el orden de los enlaces químicos de los átomos. En la actualidad se tiene la posibilidad de determinar también la estructura *espacial* y determinar la distribución de las cargas eléctricas, o sea, la estructura *electrónica*. Estas tres particularidades de la estructura son importantes en el estudio de las propiedades de los compuestos orgánicos.

La Teoría de la estructura química permitió comprender la naturaleza de la isomería: *las moléculas de los isómeros estructurales tienen igual composición, pero se diferencian en el orden de enlaces entre los átomos (en la estructura química)*. Por ejemplo, la fórmula C_2H_6O mencionada anteriormente (pág. 25) responde a dos sustancias diferentes:



$CH_3—O—CH_3$

éter dimetílico

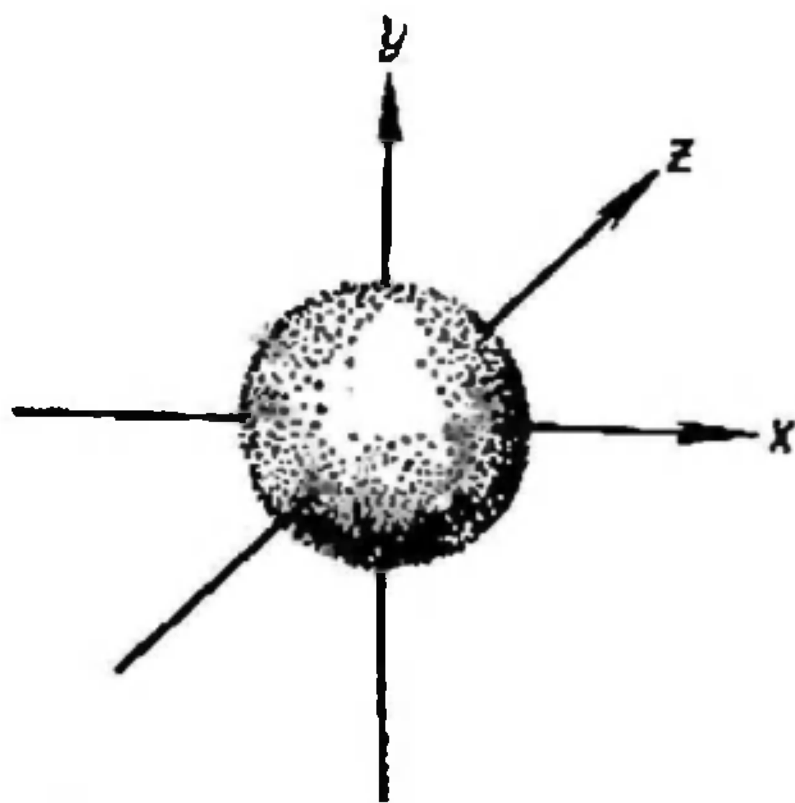


$CH_3—CH_2OH$

alcohol etílico

Bútlerov no se limitó sólo a dar una explicación teórica de la isomería en el fundamento de la Teoría de la estructura. El realizó una serie de trabajos experimentales, que fortalecieron la predicción de la teoría con la obtención del isobutano y del alcohol butílico terciario.

§ 9. Capa electrónica del átomo. Gracias a los éxitos de la Química y de la Física en la actualidad se sabe, que los fenómenos químicos están unidos a los procesos que transcurren en la capa electrónica de los átomos. La estructura electrónica de los átomos debe ser conocida de los cursos de Física y de Química inorgánica, aquí nosotros de una forma corta recordaremos sobre ella. Como es conocido, el átomo consta de un núcleo cargado positivamente, rodeado de una nube electrónica con cargas negativas. En un inicio se suponía que el átomo podía representarse en forma de



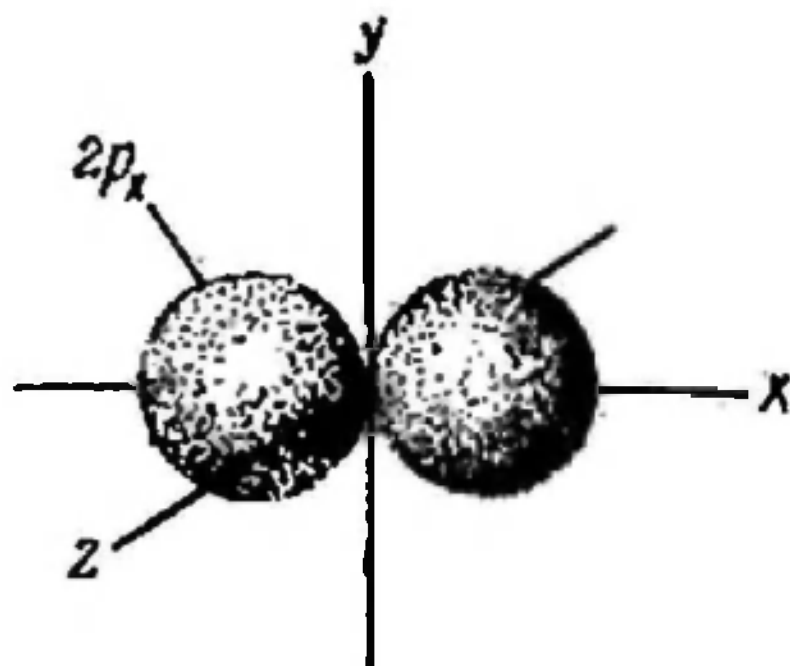


Fig. 4. Orbital *s* esférica.

Fig. 5. Nube *p*-electrónica.

un Sistema Solar en miniatura, en el cual el núcleo jugaba el papel del Sol y alrededor de él se movían los planetas, o sea, los electrones. Sin embargo, rápidamente se aclaró que las leyes de la Mecánica cuántica, que actúan en el mundo de las partículas elementales (los protones, neutrones, electrones y otros) realmente se diferencian de las habituales leyes físicas "comunes".

Así, según las nociones de la Mecánica cuántica, el electrón a la vez posee propiedades de partículas y propiedades de ondas. En lugar de un punto material se considera una *nube electrónica* cuyo carácter está determinado por cuatro *números cuánticos*.

Las dimensiones de la nube electrónica determinan el *número cuántico principal* (n) que puede tener valores de números enteros 1, 2, 3, etc. El número cuántico principal a la vez determina la energía del electrón, su *nivel de energía*.

La forma de la nube electrónica la determina el número cuántico *secundario* (*acimutal*, *orbital*) (l) que puede tener valores de 0 a $n - 1$. El valor $l = 0$ responde a la nube electrónica *esférica*, en el centro de la cual se encuentra el núcleo atómico (fig. 4); estos electrones se denominan electrones *s*. El valor $l = 1$ responde a una nube electrónica en forma de dos elipsoides (para que sea más claro a ellos a menudo se les representa en forma de "pesas") entre los cuales se encuentra el núcleo atómico (fig. 5); estos electrones se denominan electrones-*p*. Los dos estados electrónicos mencionados encontrándose en los límites de un nivel de energía, se diferencian de todas maneras por las energías (se encuentran en diferentes *subniveles energéticos*), además, la energía de los electrones-*p* es algo mayor que la de los electrones-*s* (fig. 6).

Siendo el número cuántico principal 3 aparecen nubes electrónicas de formas más complejas. Para los elementos organógenos estas nubes tienen poca importancia, por eso no las estudiaremos.

El *número cuántico magnético m* caracteriza en los elementos del segundo período, la orientación de los orbitales elipsoidales

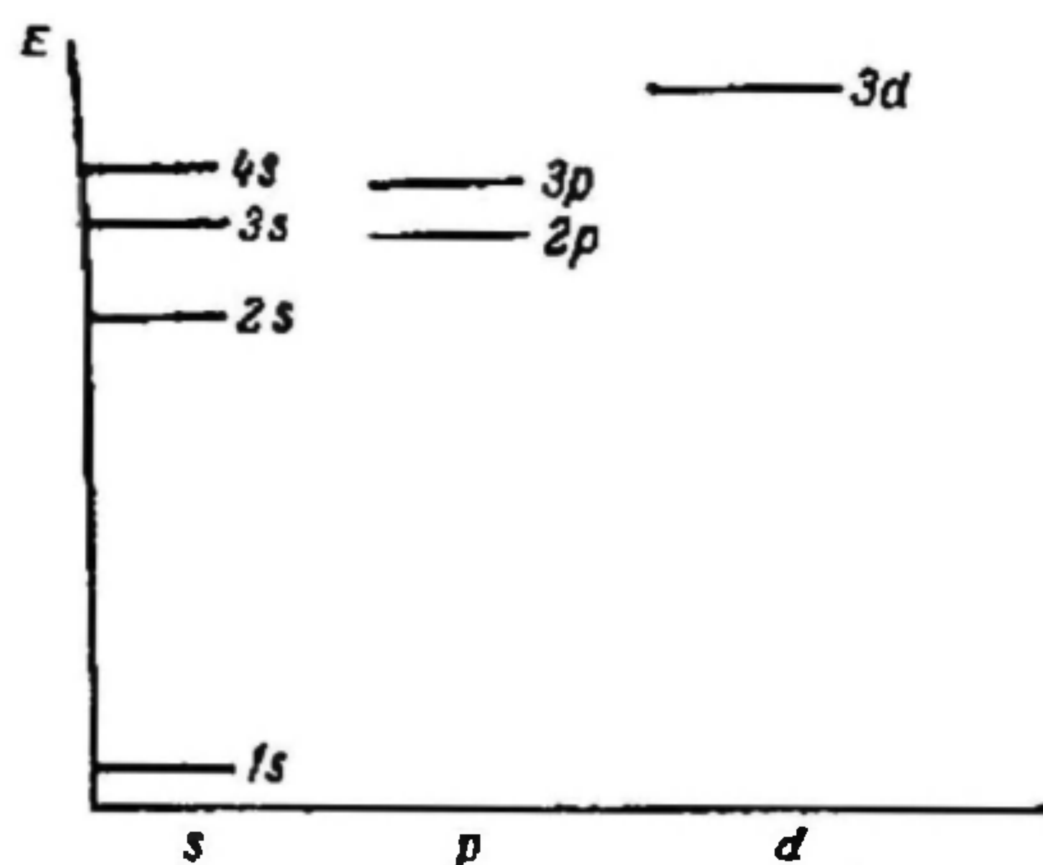


Fig. 6. Energía de los estados electrónicos.

en el espacio. Los números cuánticos magnéticos en este caso se designan con índices en la letra *p* (o sea, p_x, p_y, p_z) enlazando éstos con las orientaciones de las orbitales-*p* elipsoidales por las tres ejes de coordenadas.

Los números cuánticos *n*, *l* y *m* determinan, de esta manera, las zonas del espacio, en las cuales está "permitida" la estancia de los electrones. Estas zonas del espacio, alrededor del núcleo recibieron el nombre de *orbitales electrónicos*. Ellos pueden estar *ocupados* (llenos de electrones) o *vacantes*.

El cuarto número cuántico, el *espín* (*s*) caracteriza la rotación del electrón alrededor de su eje. Parecido a un trompo, el electrón puede girar según las agujas de reloj o contra ellas. Los electrones que tienen iguales números cuánticos *n*, *l* y *m* (y que ocupan un orbital electrónico) pero se diferencian por el espin, forman un *par electrónico*. Más adelante sabremos que precisamente los pares electrónicos son los que tienen la responsabilidad de la formación de los enlaces en las moléculas de las sustancias orgánicas.

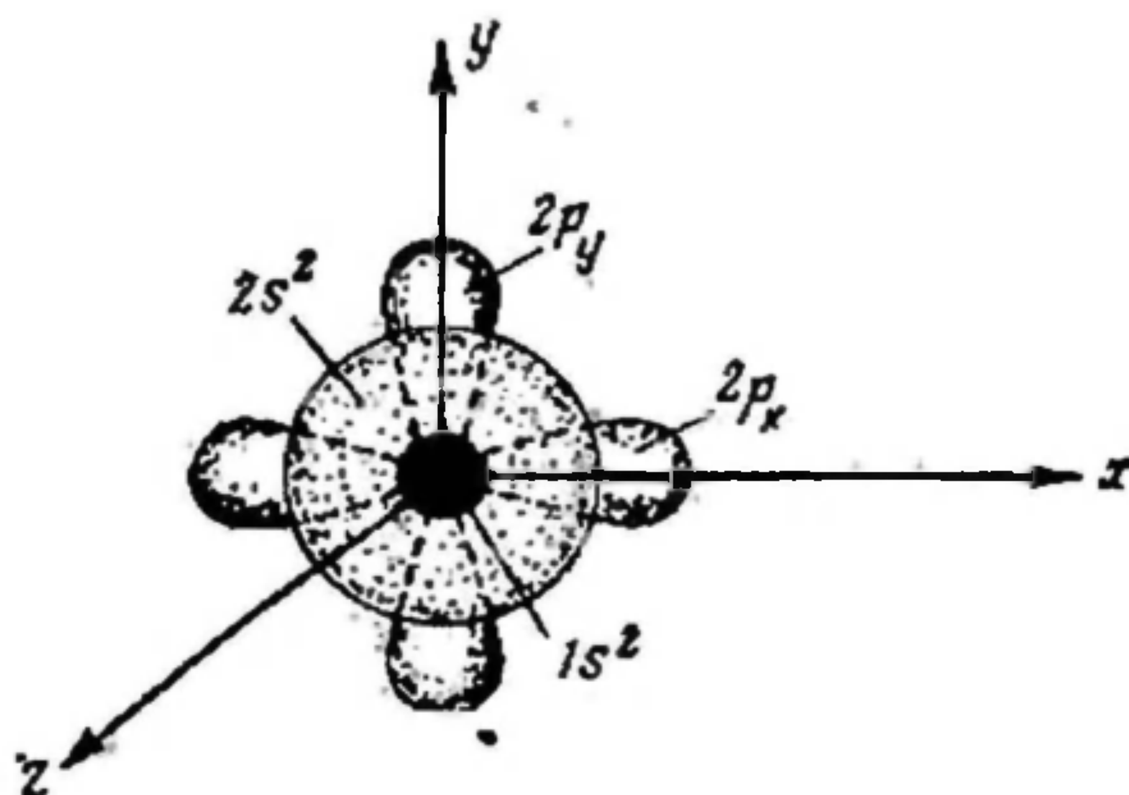


Fig. 7. Orbitales electrónicos del átomo de carbono no excitado.

Tabla 1. **Estados electrónicos de los átomos**

Elemento	Número atómico	Distribución de electrones: capa-*K* $n=1$, $m=0$, $l=0$	capa-*L* ($n=2$): $l=0$, $m=0$	capa-*L* ($n=2$): $l=1$, $m=-1$	capa-*L* ($n=2$): $l=1$, $m=0$	capa-*L* ($n=2$): $l=1$, $m=+1$	Escritura condicional de distribución de electrones
Hidrógeno	1	↑					$1s$
Helio	2	↑ ↓					$1s^2$
Litio	3	↑ ↓	↑				$1s^2\ 2s$
Berilio	4	↑ ↓	↑ ↓				$1s^2 2s^2$
Boro	5	↑ ↓	↑ ↓	↑			$1s^2 2s^2 2p$
Carbono	6	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrógeno	7	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxígeno	8	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^4$
Flúor	9	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neón	10	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	$1s^2 2s^2 2p^6$

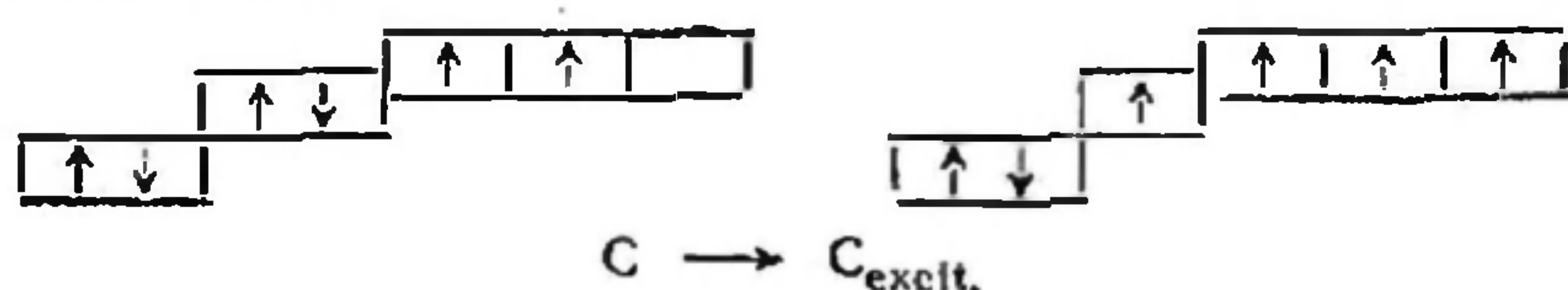
De acuerdo al *principio de Pauli*, en cada capa electrónica de un átomo no pueden haber dos electrones que tengan los cuatro números cuánticos iguales.

En la tabla 1 están mostrados los estados electrónicos para los elementos de primero y segundo período de la Tabla periódica. En esta tabla cada electrón está representado por una flecha; las direcciones contrarias de las flechas significan espines contrarios. Cada orbital electrónico convencionalmente está representado en forma de un rectángulo; la disposición de los rectángulos en dis-

tintas alturas hace recordar las energías de los correspondientes orbitales.

El examen de la tabla 1 permite reparar en la correspondencia entre el número de electrones no apareados y la valencia: uno para el hidrógeno, el litio, el flúor; dos para el oxígeno; tres para el nitrógeno. Hay, sin embargo, excepciones: en el boro, hay un electrón monovalente, mientras que su valencia común es 3; el berilio no tiene electrones no apareados, su valencia es 2. El carbono tiene 2 electrones no apareados (fig. 7) lo que tampoco concuerda con la tetravalencia común de este elemento.

§ 10. Estados de valencia del carbono. Hibridación. Para concordar la estructura electrónica del átomo de carbono y la valencia de este elemento, se utilizan ideas sobre la excitación del átomo de carbono:



En estado excitado el átomo de carbono tiene 4 electrones no apareados, por consiguiente, puede manifestar su tetravalencia. Sin embargo, se detecta una nueva contradicción: cuatro electrones de valencia no son iguales por su estado [un electrón $2s$ y tres $2p$ (fig. 8)] mientras que está demostrado por la experiencia, que todas las cuatro valencias del carbono son iguales y están dirigidas una con relación a la otra, bajo ángulos tetraédricos de 109° 28′. Para hacer que concuerde el análisis teórico con los datos experimentales, fue introducida (Pauling) la idea sobre la

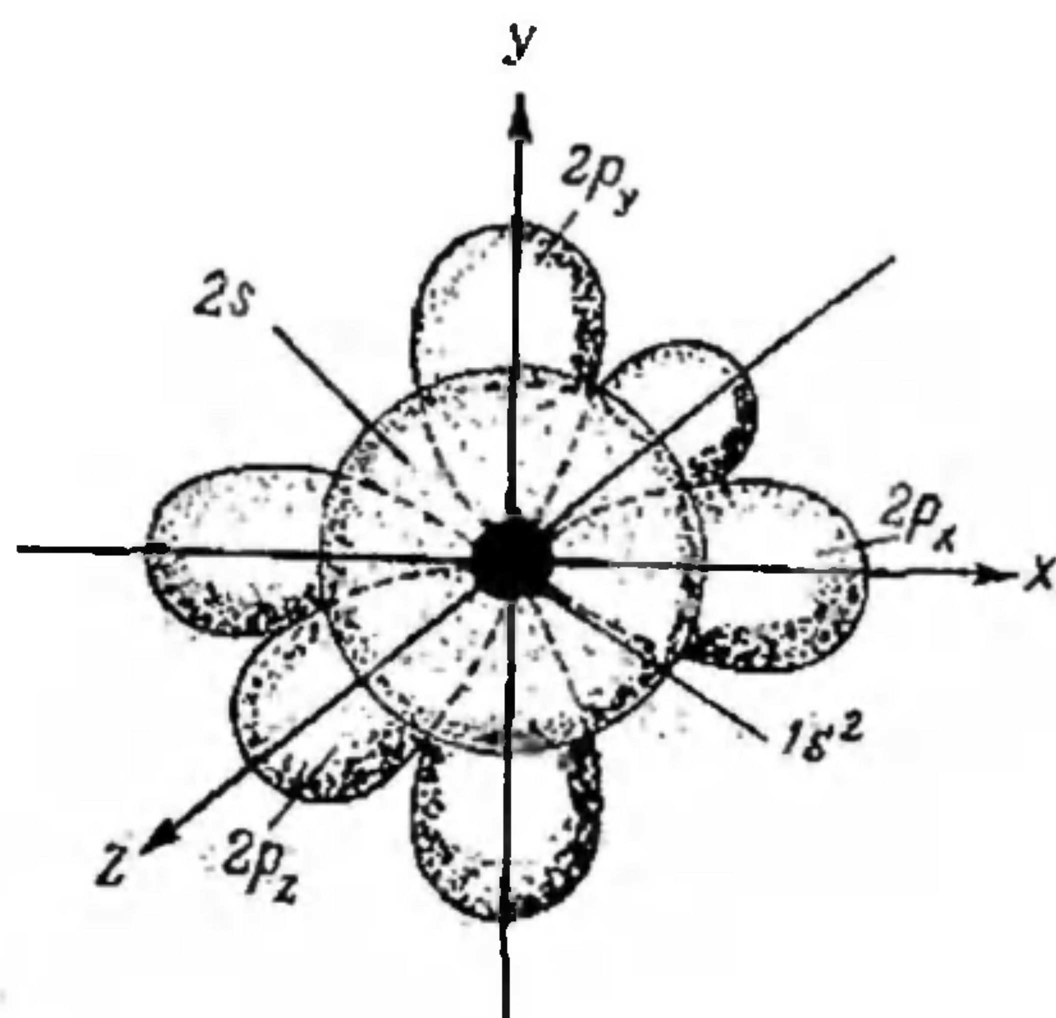


Fig. 8. Orbitales electrónicos del átomo de carbono excitado.

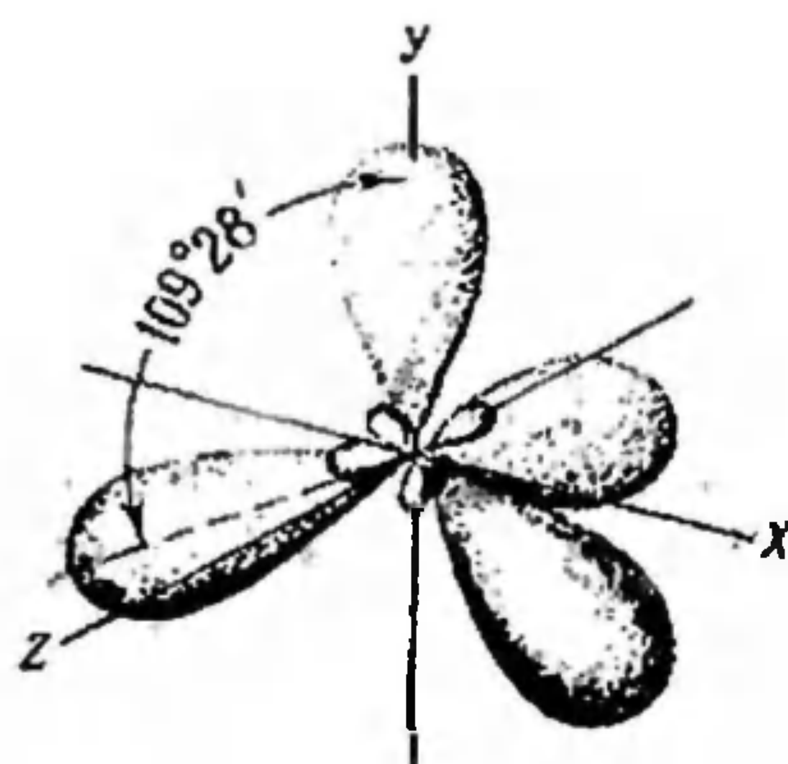


Fig. 9. Orbitales electrónicos del átomo de carbono en estado de hibridación sp^3.

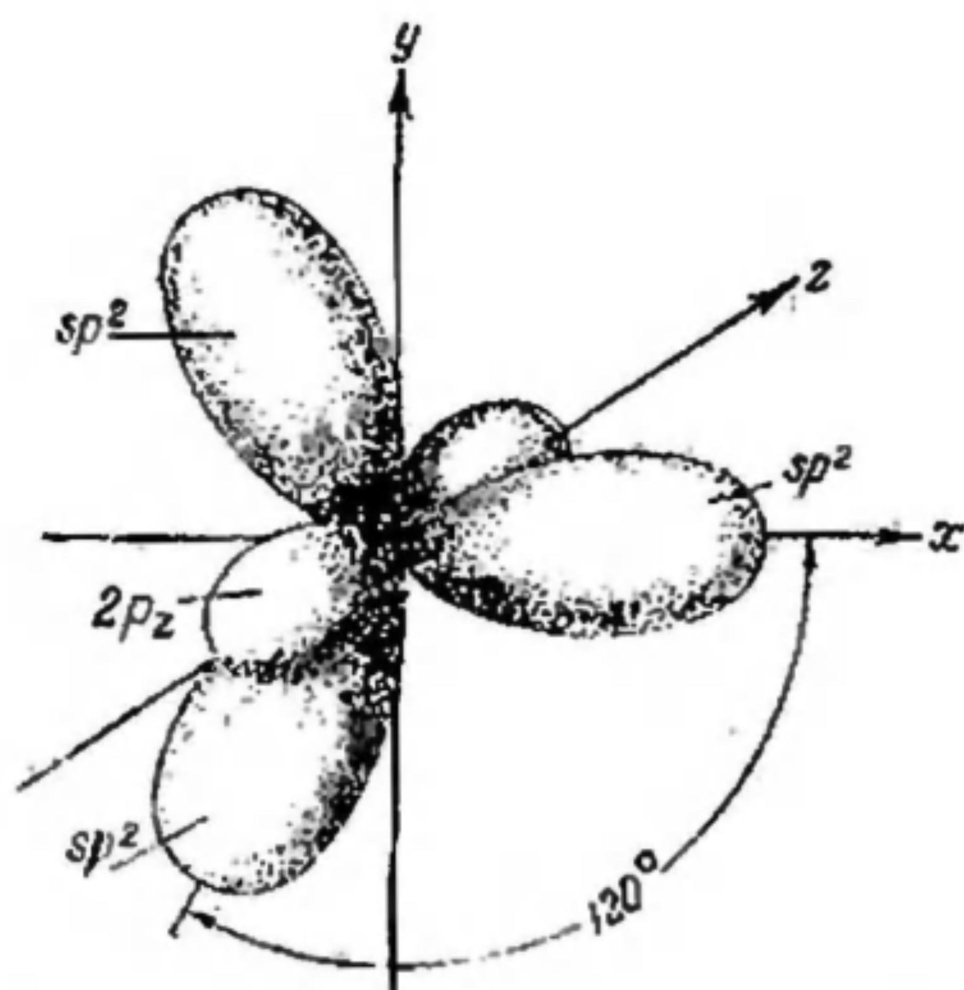


Fig. 10. Orbitales electrónicos del átomo de carbono en estado de hibridación sp^2.

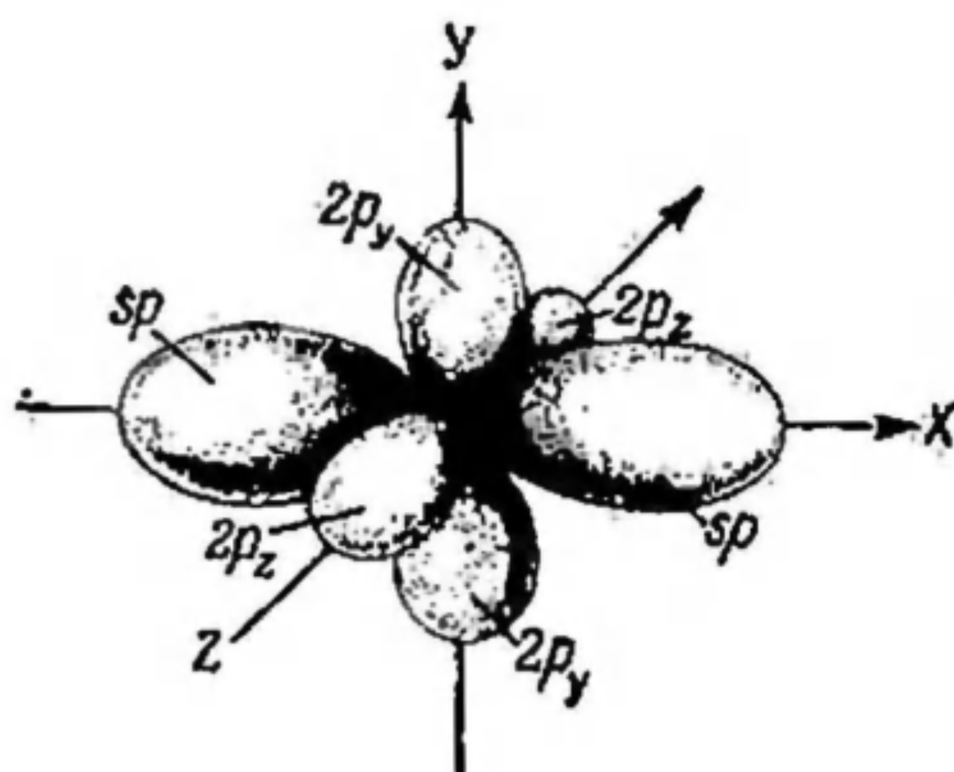


Fig. 11. Orbitales electrónicos del átomo de carbono en estado de hibridación sp.

hibridación de los orbitales atómicos, que es una "mezcla" singular del orbital s esférico y de los orbitales p elípticos. Para el átomo de carbono son posibles tres estados de valencia con diferentes tipos de hibridación.

Hibridación sp^3, en la cual se mezclan un orbital s y tres orbitales p. Surgen cuatro orbitales electrónicos iguales, dispuestos unos con relación a los otros bajo ángulos tetraédricos (fig. 9).

Hibridación sp^2, en la cual se mezclan un orbital s y dos orbitales p; se forman tres orbitales hibridizados con ejes dispuestos en un solo plano y dirigidos hacia el vértice del triángulo bajo un ángulo de 120°. La dirección de los orbitales p no hibridizados es perpendicular al plano de los hibridizados (fig. 10).

Hibridación sp. En este caso se mezclan un orbital s y un orbital p, formándose dos orbitales hibridizados. Estos están dispuestos linealmente y dirigidos en diferentes direcciones del núcleo del átomo de carbono. Los dos orbitales p no hibridizados restantes están dispuestos en planos recíprocamente perpendiculares (fig. 11).

§ 11. Naturaleza electrónica del enlace químico. En muchos compuestos inorgánicos existe un enlace iónico (electrovalente) entre los átomos. Es bien conocido también que este enlace surge por la transmisión de los electrones de un átomo a otro, como resultado se forma un ion cargado positivamente (los metales, el hidrógeno), un catión, que con las fuerzas de atracción electrostática se enlaza con el ion cargado negativamente, o sea, con el anión (hidroxilos, residuos de ácidos). Con esto se forman capas electrónicas estables que responden a una configuración electrónica de los gases inertes, el helio (2 electrones en la capa *K*), el neón (8 electrones en la capa *L*, *octeto*) y otros.

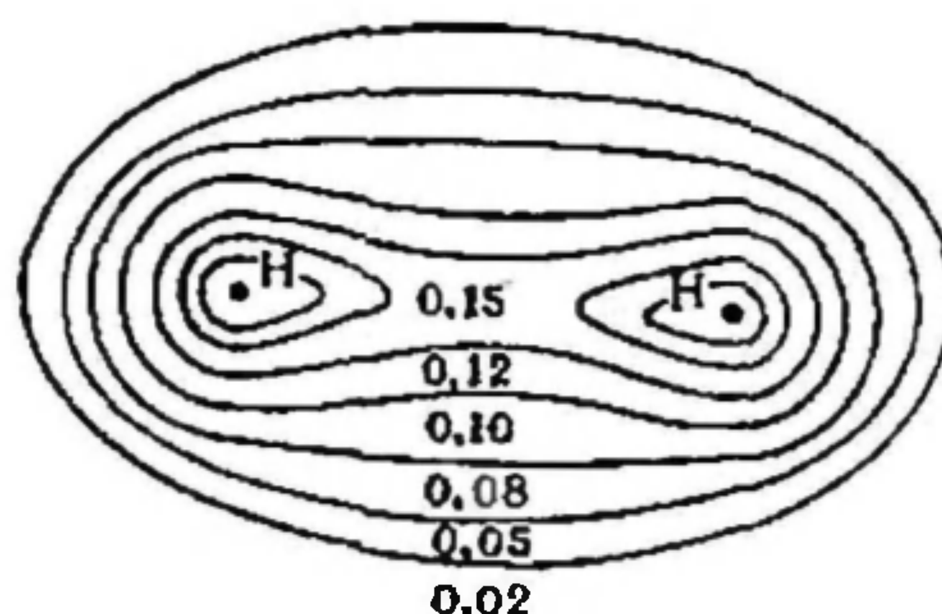


Fig. 12. Distribución de la densidad electrónica en la molécula de hidrógeno.

La ausencia de disociación en iones en la inmensa mayoría de los compuestos orgánicos y otras sus propiedades, ya hace tiempo forzaron a suponer que el tipo de enlace en las moléculas orgánicas es diferente: este enlace se denomina *covalente*. El enlace covalente se efectúa no por la transferencia, sino por la *generalización de los electrones*. El más simple ejemplo de enlace covalente es la formación de moléculas de hidrógeno de sus átomos. Cada uno de los átomos de hidrógeno tiene un electrón. Si se acercan dos átomos de hidrógeno con electrones que tienen espines opuestos, entonces la densidad electrónica de éstos se unifica: generalizando sus electrones, ambos átomos adquieren una capa electrónica estable del cercano gas inerte, helio:



$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H$$

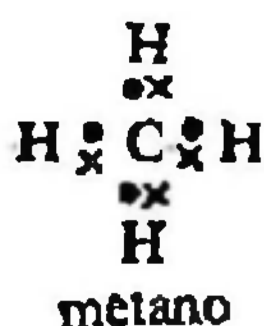
Si quiere señalarse que el par electrónico enlazable forman electrones con espines opuestos, el proceso de formación de las moléculas de hidrógeno puede representarse además así:



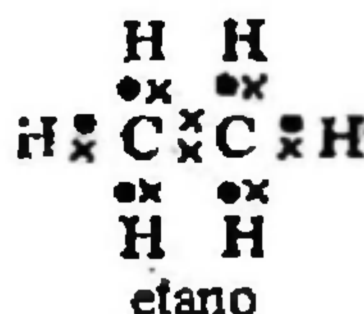
$$H\uparrow + H\downarrow \longrightarrow H\uparrow\downarrow H$$

Pasando de los modelos "puntuales" del electrón a la noción de la nube electrónica, obtenemos un elipsoide, en el cual la densidad electrónica entre los núcleos es mayor que en otros lugares, lo que precisamente anuda los núcleos cargados positivamente (fig. 12).

De la misma manera se forman enlaces covalentes en las moléculas orgánicas, por ejemplo, en el metano CH_4 y en el etano C_2H_6:



metano



etano

Para mayor claridad los electrones de valencia propios de carbono están representados por crucecitas; los electrones que antes pertenecían a los átomos de hidrógeno, se designan por puntos

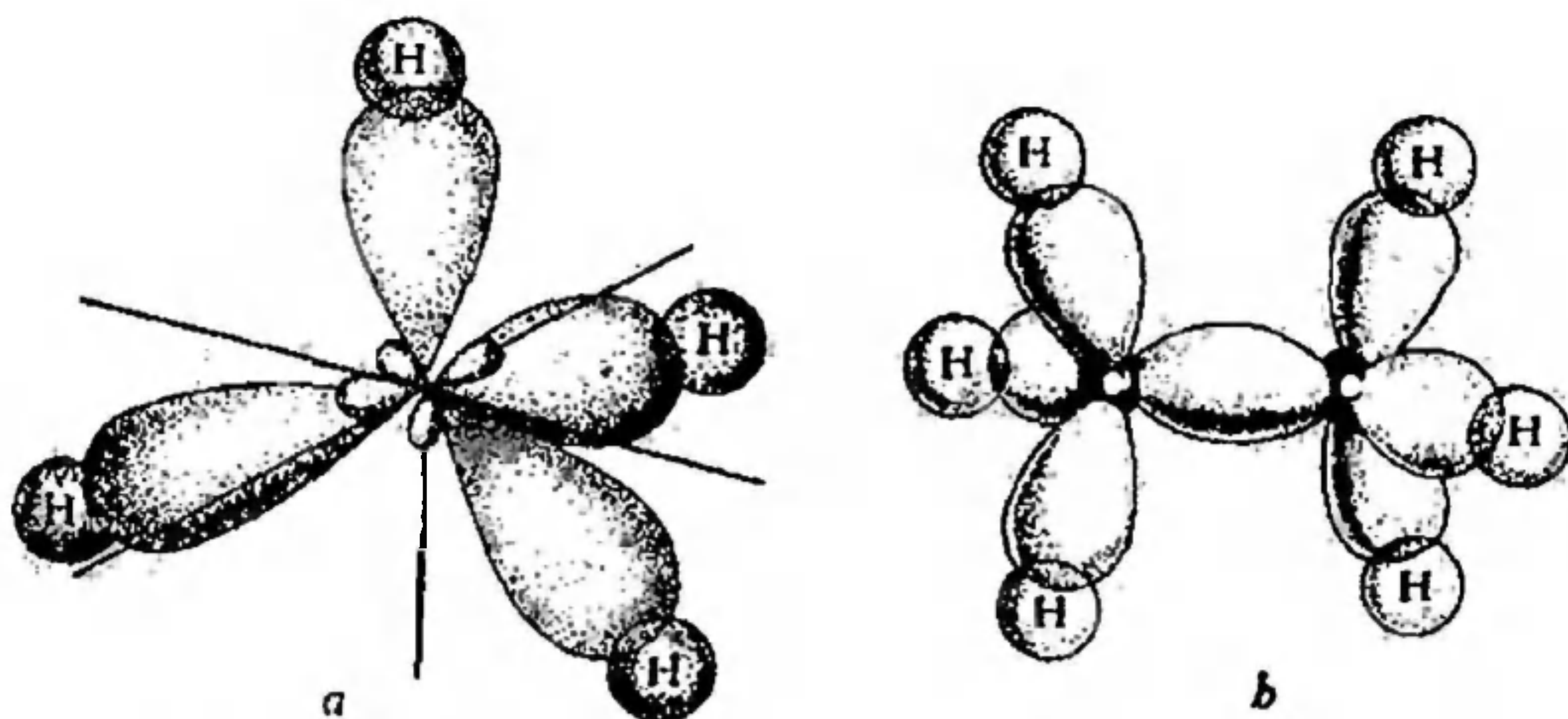
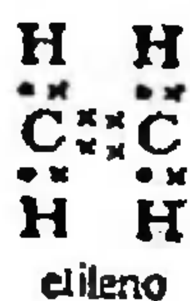


Fig. 13. Modelo de enlaces σ en el metano (*a*) y en el etano (*b*).

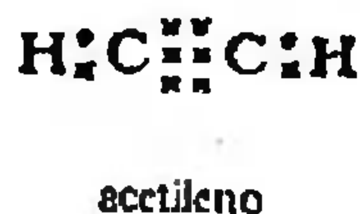
(esto se ha hecho sólo con el fin de ilustrar el método de formación de los enlaces, en la realidad los electrones, sin duda, no se diferencian). Gracias a la generalización de los electrones, el átomo de carbono posee ahora 8 electrones en el orbital exterior, como el neón, y cada uno de los 4 átomos de hidrógeno tiene 2, al igual que el helio. Cada uno de los átomos alcanzó, por consiguiente, un estado electrónico estable que responde al gas inerte.

El carbono en el metano y en el etano se encuentra en estado de hibridación sp^3, teniendo una configuración tetraédrica (fig. 13).

A la vez que se encuentran los *enlaces simples* (ellos se denominan *enlaces σ*) en la formación de los cuales participa un par de electrones, en las moléculas orgánicas se encuentran *dobles y triples enlaces*: a éstos los forman dos o tres pares de electrones, respectivamente, por ejemplo:



etileno



acetileno

El carbono en estos compuestos se encuentra en otro estado de valencia (hibridación sp^2 y sp, respectivamente).

Más detalles sobre los tipos de enlaces covalentes en los compuestos orgánicos nosotros iremos conociendo paulatinamente.

Puede surgir la pregunta ¿por qué el carbono forma enlaces covalentes por la generalización de los electrones, y no se inclina hacia la formación de enlaces por medio de entregar o recibir electrones? Teniendo 4 electrones de valencia, el átomo de carbono debiera recibir aún 4 electrones para formar un octeto estable. Entre tanto, después de la adición del primer electrón, el carbono adquiriera una carga negativa y el acceso de cada nuevo electrón

hacia el anión de un pequeño tamaño (el radio del átomo de carbono es pequeño) exigiría un mayor consumo de energía: por eso la formación del ion C^{4-} es en extremo desventajosa. Así es difícil también la separación de los 4 electrones que conllevaría a la formación del ion C^{4+}, por cuanto cada electrón siguiente debería marcharse, superando la atracción del catión que se queda. Son mucho más favorables las condiciones para la formación de enlaces covalentes mediante la generalización de los electrones en la cual no surgen cargas.

§ 12. Características de los enlaces covalentes y otros métodos de su determinación. La posibilidad de darle a cada enlace químico una característica numérica exacta es un gran logro de la ciencia moderna. En ella entran los parámetros geométricos que son la longitud de enlace y los ángulos del enlace, la energía de enlace, como también los parámetros electrónicos, que son la polaridad y la polarizabilidad (véase la tabla 2 en la pág. 41).

Longitud de enlace es la distancia entre los centros de los átomos enlazados, ella depende de la naturaleza de los átomos y del carácter del enlace entre ellos, (simple, doble o triple). Al aumentar la multiplicidad, los enlaces se hacen más cortos. Las longitudes de enlaces con frecuencia descansan en los límites de 0,1 a 0,2 nm [1 nm (nanómetro) es igual a 10^{-9} m].

Se nombra *ángulo del enlace* el ángulo entre las direcciones de los enlaces formados por un átomo polivalente. Así, en la molécula de agua los dos enlaces O—H están situados uno en relación al otro bajo un ángulo alrededor de 100°; éste es el ángulo del enlace del átomo de oxígeno. El átomo de nitrógeno en estado trivalente tiene tres enlaces, dirigidos hacia los ángulos de la base de una pirámide triédrica, en el vértice de la cual se encuentra el nitrógeno. En calidad de ejemplos en la fig. 14 están expuestas longitudes de enlaces y ángulos del enlace en las moléculas del agua y del amoníaco.

El ángulo del enlace del átomo de carbono depende de su estado del enlace, o sea, del tipo de hibridación.

Los parámetros geométricos de las moléculas se determinan por los métodos de roentgenografía y electronografía. Estos métodos están basados en que al pasar los rayos Roentgen o un



Fig. 14. Longitudes de enlaces y ángulos del enlace en las moléculas de agua (*a*) y amoníaco (*b*).

flujo de electrones por una sustancia, se produce un cuadro de difracción, a base del cual puede hallarse la distancia entre los átomos y los ángulos del enlace. Ambos métodos complementan bien uno a otro: el método de roentgenografía posee una gran exactitud (las distancias entre los átomos se puede medir con una exactitud de ±0,0001 nm) pero no se puede con su ayuda determinar la posición de los átomos de hidrógeno. El método de electronografía es menos exacto (0,001 nm) pero determina la posición de los átomos de hidrógeno. La roentgenografía se utiliza principalmente para las sustancias cristalinas, y la electronografía, para los gases.

La distancia interatómica y los ángulos del enlace pueden determinarse también por el método de *difracción de los neutrones*, se calculan por los datos espectrales. Todos estos métodos han permitido obtener datos seguros sobre la estructura geométrica de las moléculas de los compuestos orgánicos. Estos datos fortalecieron y precisaron lo que los químicos hubieran concluido hace tiempo con sus métodos a base de la Teoría de la estructura de A. M. Bútlerov y la hipótesis estereoquímica de Van't Hoff.

La *energía de enlace* es una magnitud que caracteriza la estabilidad del enlace. En la formación de un enlace covalente siempre se desprende energía que recibe el nombre de energía de enlace y se mide en kilojulios por mol (kJ/mol). Para romper este enlace, es necesario consumir una determinada energía: es evidente, que mientras mayor sea la energía de enlace, más fuerte será el enlace y más difícil de romperlo.

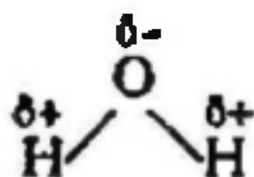
La vía más directa de obtención de informaciones sobre las energías de enlace, es la utilización de *datos termoquímicos*, o sea, la información sobre los efectos caloríficos de las reacciones. Con mayor frecuencia en la práctica estos datos se obtienen en forma de *calor de combustión*, o sea, el efecto calorífico con el cual se efectúa la combustión completa del compuesto orgánico hasta los óxidos de sus elementos (CO_2, H_2O, SO_2); el nitrógeno, bromo y yodo se desprenden en forma libre, y el cloro forma el HCl. La quema se realiza en los *calorímetros* que son aparatos compuestos de recipientes metálicos resistentes para la quema de las sustancias bajo una presión de oxígeno, además, por el aumento de la temperatura en la envoltura acuosa especial del recipiente se considera la cantidad de calor que se libera. Los datos obtenidos se utilizan para los cálculos del *calor de formación* de los compuestos de los átomos de elementos que los componen; del calor de formación pasan a las energías de enlace. Así, por ejemplo, el calor de formación del metano es igual a 1660 kJ/mol. Por cuanto en la formación del metano surgen 4 C—H enlaces, a cada uno de ellos llega una energía de 1600 : 4 = 415 kJ/mol. La diferencia entre los calores de formación de dos miembros contiguos de la serie de las parafinas es alrededor de 1180 kJ/mol; este valor corresponde al *calor de formación del grupo* CH_2, o sea, a la formación de en-



Fig. 15. Ejemplos de sistemas dipolares.

laces C—C complementario y de dos enlaces C—H. Sustrayendo de los valores anteriormente expuestos la energía de dos enlaces C—H, podemos obtener la energía del enlace C—C ($\sim$350 kJ/mol). Analógicamente se pueden hallar las energías de otros enlaces.

La *polaridad del enlace* indica el carácter de distribución de los electrones entre los átomos enlazados y las cargas que tienen los átomos. Los átomos de diferentes elementos poseen diversas afinidades hacia los electrones: algunos de ellos, como el litio y el sodio, con facilidad entregan electrones, otros, como el flúor y el cloro, gustosamente los reciben. Es conocido que la tendencia de los electrones a la adición (la llamada *electronegatividad* de los átomos) crece en el sistema periódico de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba. Los átomos se comportan en correspondencia con su electronegatividad también en relación con el par electrónico que los enlaza: una de estas parejas de enlace puede ser bastante "indiferente" hacia los electrones y le permite a la otra pareja apoderarse del par electrónico enlazable "en más de la mitad". Es fácil comprender a lo que esto conlleva: la simetría en la distribución de las cargas se perturba, una parte de las moléculas toma una carga positiva y otra, negativa. Estas cargas no serán, hablando en general, iguales a la carga completa del electrón. A estas *cargas parciales* está acordado designarlas con los signos $\delta+$ y $\delta-$. Como un simple ejemplo puede servir una molécula de agua:



La polaridad es una propiedad importante de los enlaces, ya que precisamente la existencia de una u otra carga en el átomo determina sus posibilidades de reaccionar. La polaridad se refleja también en las propiedades físicas. En particular, en la forma más evidente ésta se revela en la existencia de sistemas dipolares, cuyas polaridades pueden ser medidas y expresadas experimentalmente en forma de momento dipolar (μ) que es el producto de la magnitud de la carga *e* en la distancia entre las cargas (fig. 15). Utilizando para la medición de la magnitud de la carga las unidades electrostáticas (uee) ($4{,}8\cdot10^{-10}$) a una distancia entre las cargas igual a 0,1 nm, se obtiene el orden de la magnitud del momento dipolar D igual a 10^{-18} en el sistema SGSE. Este valor está tomado por la unidad del momento dipolar D (debye).

La *polaridad* de los enlaces covalentes se determina experimentalmente, anto todo, por los *momentos dipolares*. Expliquemos esto

con un ejemplo sencillo. El momento dipolar del cloruro de hidrógeno gasesoso, determinado experimentalmente, es igual a 1,08 D, y la distancia H—Cl es igual a 0,127 nm. Empleando la proporción entre el momento dipolar de las cargas y la distancia entre éstos $\mu = e \cdot r$, se puede calcular el valor de las cargas en los átomos de hidrógeno y de cloro:

$$e = \frac{\mu}{r} = \frac{1{,}08 \cdot 19^{-18}}{0{,}127 \cdot 10^{-7}} = 0{,}85 \cdot 10^{-10} \text{ unidades electrostáticas.}$$

Esto significa que en el cloruro de hidrógeno en estado gaseoso, en los átomos se encuentra menos de 1/5 de la carga del electrón (0,85 : 4,8); el enlace H—Cl en el cloruro de hidrógeno gaseoso en gran medida es covalente, (se convierte en iónico sólo entonces, cuando esta molécula cae en un medio con una gran constante dieléctrica, es decir, en el agua).

Junto con la polaridad inherente a los enlaces en estado estático, cada enlace adopta aún una determinada *polarizabilidad*, que es la capacidad de variar (aumentar) su polaridad bajo la acción de un campo electromagnético externo. Este campo puede crear

Tabla 2. **Longitudes, energías, polaridades y polarizabilidades de los enlaces covalentes**

Tipo de enlace	Longitud, nm	Energía, kJ/mol	Polaridad, debyes	Polarizabilidad, cm^3
C—C	0,154	348	0	1,3
C=C	0,133	620	0	4,2
C≡C	0,120	810	0	6,2
C—N	0,147	290	0,5	1,6
C=N	0,127	615	1,4	3,8
C≡N	0,115	880	3,1	4,8
C—O	0,143	340	0,7	1,5
C=O	0,121	710	2,4	3,3
C—F	0,140	485	1,4	1,4
C—Cl	0,176	330	1,5	6,5
C—Br	0,191	280	1,4	9,4
C—I	0,212	240	1,3	14,6
H—C	0,109	415	0,4	1,7
H—O	0,096	465	1,5	1,7
H—S	0,134	340		4,8
H—N	0,101	390	1,3	1,8
N—N	0,148	160	0	2,0
N=N	0,124	420	0	4,1
N≡N	0,109	950	0	
N—O	0,137	200	1,0	2,4
N=O	0,122	400	3,0	4,0

también una molécula que se aproxima en el transcurso de la reacción química, es por lo que la polarizabilidad en gran medida determina las propiedades químicas. En la tabla 2 están comparadas las características fisicoquímicas de diferentes enlaces covalentes. Es indispensable señalar que estos datos pueden variar notablemente bajo la influencia de los átomos contiguos (enlaces contiguos) precisamente con esto se manifiesta, en particular, la mutua influencia de los átomos. En la tabla primeramente se señala el átomo que forma el extremo positivo del dipolo.

§ 13. Tipos de reacciones orgánicas. Las reacciones orgánicas se pueden clasificar de forma semejante a las inorgánicas, por sus resultados, diferenciando las siguientes

reacciones de sustitución:



$$CH_4 + Br \longrightarrow CH_3Br + HBr$$

reacciones de adición:



$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2-CH_2Br$$

reacciones de desprendimiento:

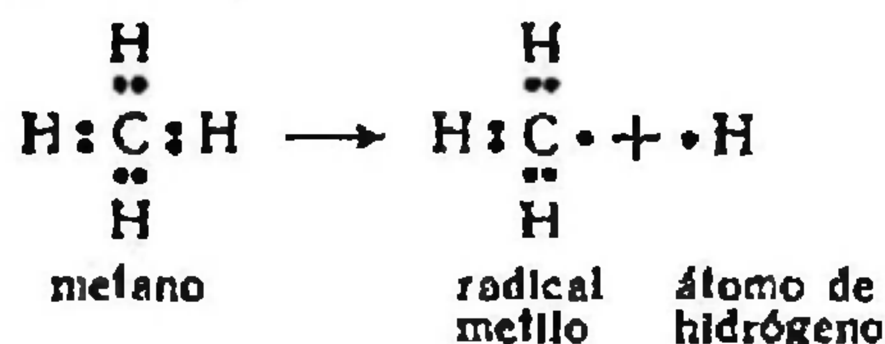


$$BrCH_2-CH_2Br + Zn \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$$

Un tipo especial e importante de las reacciones de adición lo constituyen las interacciones entre dos (o más) moléculas orgánicas que conducen a que el esqueleto carbonado se hace más complejo. Tales transformaciones se denominan reacciones *de polimerización* y *condensación* (véase las págs. 479 y 492).

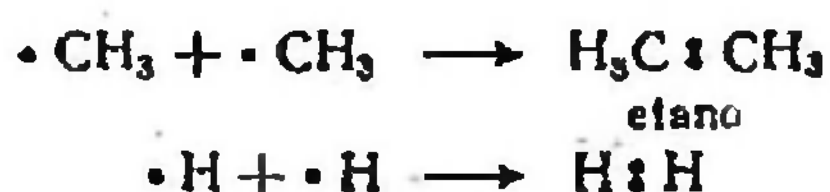
Además, en la Química orgánica moderna ha surgido la posibilidad de clasificar las reacciones orgánicas por sus mecanismos. Al estudiar sus mecanismos se determina cómo es precisamente, en qué orden y por qué vía se rompen los viejos enlaces covalentes y se forman nuevos enlaces químicos en el proceso de la reacción. Al clasificar las reacciones por sus mecanismos, ante todo se le presta atención al método de ruptura del enlace covalente en la molécula reaccionante. Existen dos tipos de estos métodos, el homolítico y hetereolítico.

La *ruptura homolítica (radical) del enlace covalente*, consiste en que el par electrónico enlazable se separa, además, cada uno de los radicales libres que se forman, conserva un electrón impar quedando como partícula electroneutral:



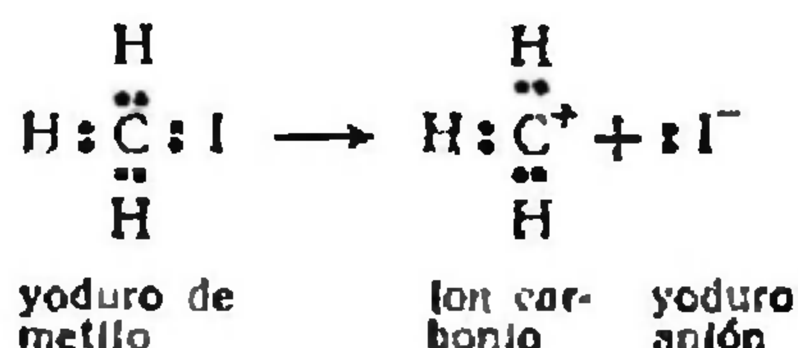
A la ruptura radical se someten con frecuencia los enlaces no polares o poco polares (C—C, N—N, C—H) a alta temperatura bajo la acción de la luz ultravioleta o de una radiación radiactiva.

Los radicales que se forman durante la ruptura homolítica del enlace y los átomos libres inestables son capaces de existir apenas durante un tiempo no prolongado. Estas partículas intermedias capaces de reaccionar se someten a una posterior transformación, pasando a ser productos estables finales, como, por ejemplo, el radical metilo y el átomo de hidrógeno pueden esstabilizarse mediante la *dimerización*:



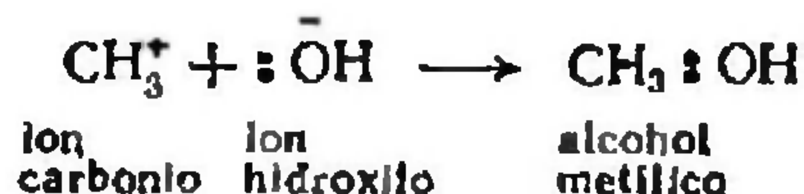
Si en la mezcla reaccionante están presentes otras sustancias (impurezas o reactivos añadidos especialmente), entonces son posibles otras vías de estabilización de los radicales. Posteriormente nos familiarizaremos con éstas.

La *ruptura hetereolítica* (*iónica*) *del enlace covalente* conduce a la formación de fragmentos cargados, siendo éstos los cationes y los aniones. El par electrónico enlazable no se separa, sino que se aleja como un todo entero hacia uno de los átomos que adquiere una carga negativa y se transforma en anión. La segunda partícula, al entregar un electrón, adopta una carga positiva convirtiéndose en un catión:



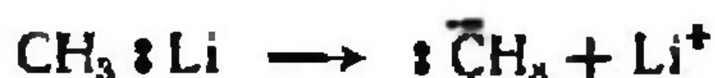
Hacia la ruptura heterolítica están inclinados los enlaces fuertemente polarizados o los que se polarizan fácilmente. A ésta contribuyen los disolventes con gran constante dieléctrica y con gran polaridad.

Los iones carbonio son inestables como los radicales libres. Ellos fácilmente reaccionan con las partículas que poseen un exceso de la densidad electrónica en forma de carga negativa completa o parcial y también los pares electrónicos libres. Estas partículas se denominan *nucleofílicas* ("buscadores de núcleo"), por ejemplo:



A los *reactivos nucleofílicos* pertenecen: el agua, los álcalis, el amoníaco y radicales ácidos (por ejemplo, ^{-}CN, $^{-}SO_3H$).

La ruptura hetereolítica del enlace covalente en algunos casos puede conllevar a la formación de aniones orgánicos, (*carbaniones*), por ejemplo:



La estabilización de los carbaniones transcurre como resultado de las reacciones con reactivos *electrofílicos* ("buscadores de electrones"). A ellos pertenecen los protones, los cationes de metales, los iones carbonio y los radicales orgánicos con cargas parciales positivas. Como ejemplo puede servir la reacción del metilo de litio con el agua:

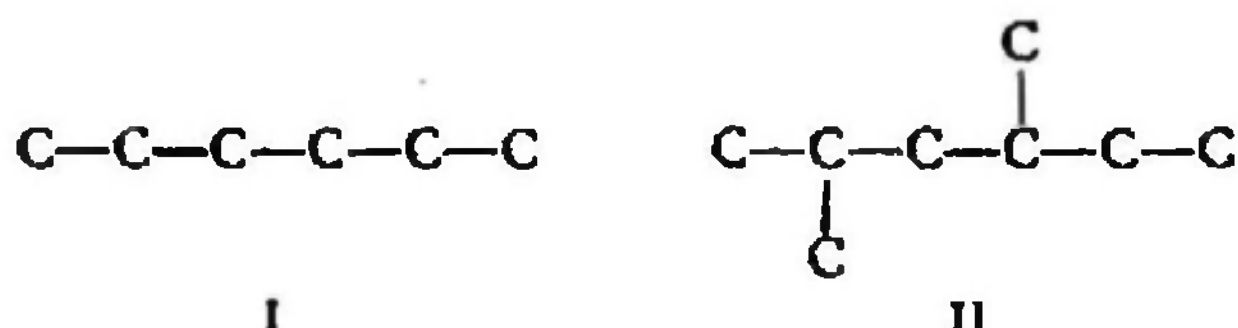


$$CH_3{:}Li + \overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{OH} \longrightarrow CH_4 + Li^+ + HO^-$$

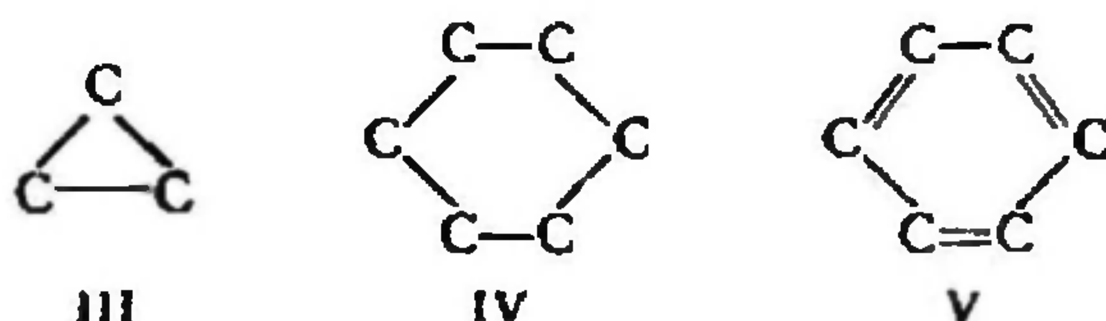
Los radicales libres, iones carbonio y carbaniones juegan el papel de partículas intermedias activas en muchas reacciones orgánicas.

§ 14. Clasificación de los compuestos orgánicos. La base de cualquier sustancia orgánica la compone una secuencia de los átomos de carbono enlazados, o sea, su *esqueleto carbonado*. Existen los siguientes tipos de esqueletos carbonados:

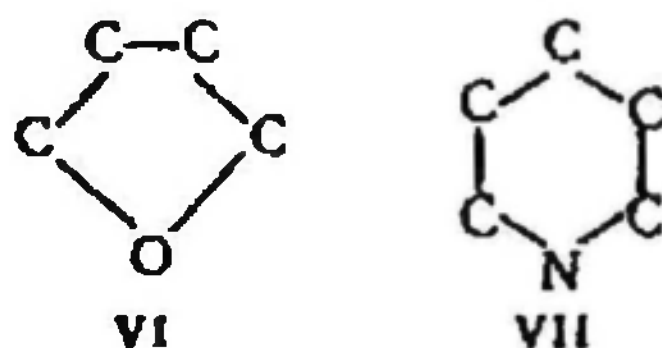
a) esqueleto acíclico, o sea, las cadenas carbonadas no ramificadas (normales) (I) y las ramificadas (II)



b) esqueleto cíclico (III—V)



c) esqueleto heterocíclico (VI y VII)



Todos estos esquemas muestran el orden de los enlaces químicos de los átomos, pero no reflejan su ubicación espacial. Así, la cadena carbonada sin ramificación, en realidad tiene forma de zigzag y puede estar en el espacio torcida de la forma más extravagante.

Las sustancias orgánicas con cadenas carbonadas de los tipos I y II se llaman *compuestos de la serie grasa, acíclicos* o *alifáticos*. Los compuestos con ciclos carbonados, están representados

por las fórmulas III y IV y se denominan *alicíclicos*. En él esquema V está reflejado el esqueleto carbonado del benceno que es el representante más importante de los *compuestos aromáticos*. Las fórmulas VI y VII indican que en la composición del *anillo heterocíclico* entran átomos no sólo de carbono, sino también de otros elementos, los heteroátomos (del griego *heteros*, distintos). En este caso el nombre mismo de "esqueleto carbonado" se le da convencionalmente, ya que en él no sólo se encuentran átomos de carbono.

Los compuestos en los cuales al esqueleto carbonado se adicionan sólo átomos de hidrógeno por las valencias que le quedan al carbono, reciben el nombre de *hidrocarburos*.

Los compuestos en los cuales se encuentran sólo enlaces simples carbono-carbono, se denominan *saturados* y los compuestos con múltiples enlaces carbono-carbono reciben el nombre de *no saturados*.

Pongamos algunos ejemplos de fórmulas estructurales de hidrocarburos y de núcleos heterocíclicos de diferentes clases.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ butano	Hidrocarburo saturado alifático con cadena no ramificada
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ isopentano	Hidrocarburo saturado alifático con cadena ramificada
$CH_3—CH{=}CH_2$ propileno	Hidrocarburo no saturado alifático
$H_2C—CH_2$ / H_2C CH_2 / $H_2C—CH_2$ (anillo) ciclohexano	Hidrocarburo saturado alicíclico
$HC—CH$ / HC CH / $HC{=}CH$ (anillo, con dobles enlaces alternos) benceno	Hidrocarburo aromático más simple
$HC—CH$ / HC CH / O (anillo) furano	Heterociclo que contiene oxígeno
$H_2C—CH_2$ / H_2C NH / $H_2C—CH_2$ (anillo) piperidina	Heterociclo que contiene nitrógeno

Tabla 3. **Grupos funcionales y clases de compuestos orgánicos**

Grupos funcionales	Clases de compuestos	Representantes típicos	
		nombre	fórmula
Halógenos F, Cl, Br, I	Derivados halogenados	Yoduro de metilo	$CH_3—I$
Hidroxilo $—OH$	Alcoholes	Alcohol metílico	$CH_3—OH$
	Fenoles	Fenol	$C_6H_5—OH$
Carbonilo $>C=O$	Aldehídos	Acetaldehído	$CH_3—C{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}}\diagdown H$
	Cetonas	Acetona	$CH_3—\underset{\displaystyle \overset{\Vert}{O}}{C}—CH_3$
Carboxilo $—C{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}}\diagdown OH$	Ácidos carboxílicos	Ácido acético	$CH_3—C{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}}\diagdown OH$
Grupo nitro $—NO_2$	Nitrocompuestos	Nitrobenceno	$C_6H_5—NO_2$
Grupo amínico $—NH_2$	Aminas	Etilamina	$C_2H_5—NH_2$
Grupo diazo $—N_2X$	Diazocompuestos	Cloruro de bencenodiazonio	$C_6H_5—N_2Cl$
Grupo sulfhidrilo $—SH$	Tioles (mercaptanos, tioalcoholes)	Metantiolo	$NH_3—SH$
Grupo sulfónico $—SO_3H$	Ácidos sulfónicos	Ácido benzolsulfónico	$C_6H_4—SO_3H$

La mayoría de las moléculas orgánicas además del carbono y del hidrógeno contienen átomos de otros elementos. Precisamente de ellos dependen, en primer lugar, las propiedades químicas de las sustancias orgánicas. Estos átomos (oxígeno, nitrógeno, azufre y otros) entran en la composición de agrupamientos especiales denominados *grupos funcionales*. La presencia de uno u otro grupo funcional determina a qué *clase* pertenece el compuesto orgánico. Los grupos funcionales más importantes y las clases de compuestos que a ellos responden están expuestos en la tabla 3.

"La Química orgánica es la química de los hidrocarburos y sus derivados"— dijo Shorlemmer ya en el siglo pasado; por derivados, él tenia en cuenta a las sustancias, que se obtenían al introducir un grupo funcional en las moléculas de los hidrocarburos.

Los heteroátomos, que entran en la composición de los grupos funcionales, permiten subdividirlos a éstos en *funciones oxigenadas*: OH, CO, COOH y otras; *funciones nitrogenadas*: NO, NO_2, NH_2 y muchas otras; *funciones sulfuradas*: SH, SO, SO_2, SO_3H y otras, y las *funciones fosfatadas*: PH_2, $PO(OH)_2$ y otras.

El número general de grupos funcionales conocidos en la actualidad es inmenso y hasta en los cursos de la Química orgánica amplios, sólo se estudia una parte de ellos.

En la molécula de la sustancia orgánica pueden encontrarse varios grupos funcionales. Si estos grupos funcionales son *iguales* (dos halógenos, dos o tres hidroxilos, etc.), este compuesto recibirá el nombre de *polifuncional*. Los compuestos orgánicos, que se caracterizan por la presencia en la molécula de *varios* grupos funcionales diferentes, se llaman *heterofuncionales*.

Pongamos ejemplos de compuestos orgánicos mono-, poli- y heterofuncionales.



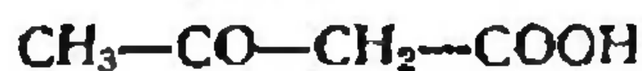
alcohol etílico — Compuesto monofuncional hidroxílico



glicerina — Compuesto polifuncional hidroxílico



glicina — Compuesto heterofuncional (aminoácido)



ácido acetilacético — Compuesto heterofuncional (cetoácido)

Parte I

HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos cuyas moléculas están constituidas únicamente de los átomos de dos elementos, carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos pueden diferenciarse unos de otros por la estructura del esqueleto carbonado. Gracias a la capacidad de los átomos del carbono de formar cadenas y ciclos de diferentes tamaños y formas, como también los diferentes tipos de enlaces, es posible la existencia de gran número de hidrocarburos. Los hidrocarburos de diversos tipos se diferencian entre sí también por el grado de saturación de hidrógeno. El número de átomos de hidrógeno en la molécula de cualquier hidrocarburo *es par.*

CAPÍTULO 2

Alcanos

Los *alcanos* son hidrocarburos más ricos en hidrógeno. Ellos se encuentran saturados de éste hasta el límite. De aquí procede el nombre de hidrocarburos *saturados*. A éstos también se les nombra *parafinas*.

§ 15. Serie homóloga de los alcanos. Estructura. Isomería. *Serie homóloga.* El representante más simple de los alcanos es el metano CH_4. Existe una serie de hidrocarburos semejantes al metano:

CH_4	metano	C_9H_{20}	nonano
C_2H_6	etano	$C_{10}H_{22}$	decano
C_3H_8	propano	$C_{11}H_{24}$	undecano
C_4H_{10}	butano	$C_{12}H_{26}$	dodecano
C_5H_{12}	pentano	$C_{13}H_{28}$	tridecano
C_6H_{14}	hexano	$C_{14}H_{30}$	tetradecano
C_7H_{16}	heptano	$C_{15}H_{32}$	pentadecano
C_8H_{18}	octano		y otros

Al analizar la serie de compuestos citados podemos señalar que la composición de cada miembro de la serie difiere del inmediato por un grupo CH_2. Podemos deducir también la fórmula general de la serie, que es C_nH_{2n+2}. Posteriormente conoceremos que las propiedades químicas de todas las parafinas son semejantes.

Una serie de compuestos, que poseen estructuras químicas y propiedades semejantes y cuyas composiciones se diferencian en uno o varios grupos CH_2, recibe el nombre de *serie homóloga*, los miembros de esta serie reciben el nombre de *homólogos*, la diferencia en la composición de dos miembros inmediatos de la serie en un grupo CH_2, recibe el nombre de *diferencia homóloga* de composición.

La serie de compuestos estudiados se nombra serie homóloga de hidrocarburos saturados, parafinas o alcanos. Algunas veces se usa nombrarla por el primer miembro de la serie, o sea, la serie homóloga del metano.

Las series homólogas son un fenómeno común para la Química orgánica en general. Estas son un ejemplo vivo de la manifestación de una de las leyes fundamentales de la Naturaleza, la ley del paso de la cantidad a la calidad. Engels escribió: "Con el agregado cada vez de un átomo de carbono y dos de hidrógeno se forma un cuerpo cualitativamente diferente del anterior de la serie". "Se puede definir a la Química como la ciencia de los cambios cualitativos de los cuerpos a consecuencia de cambios en su composición cuantitativa". (F. Engels, Dialéctica de la Naturaleza, Ediciones Pavlov, México, D. F. p. 33.)

El descubrimiento del fenómeno de la homología facilitó el estudio de las sustancias orgánicas: es suficiente estudiar las propiedades del representante tipo de la serie para tener una idea acerca de las propiedades de la serie en general.

Debemos señalar que la existencia de la isomería de cadena limita el valor del concepto "serie homóloga", ya que una serie homóloga verdadera puede ser formada sólo por compuestos no ramificados. El primer miembro de la serie generalmente no es típico a la serie en su conjunto.

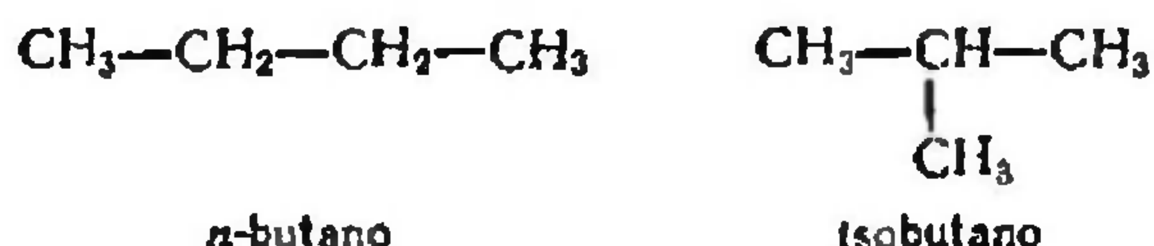
Estructura. El rasgo común en la estructura de los compuestos saturados, es *simple* enlace entre los átomos de carbono. En la formación de este enlace se emplea *un par* de electrones, además, el recubrimiento máximo de los orbitales electrónicos se encuentra en la recta que une los núcleos de los átomos. Este enlace recibe también el nombre de enlace σ (sigma), y los electrones que forman el enlace σ reciben el nombre de electrones σ. La distribución de la densidad electrónica del enlace σ es simétrica con relación al eje que pasa a través de los centros de los átomos enlazados.

En las moléculas de los hidrocarburos saturados los átomos de carbono se encuentran en estado de hibridación sp^3 y cada uno

de ellos forma *cuatro* enlaces σ con el carbono o hidrógeno. El estado de hibridación sp^3 se caracteriza por una configuración tetraédrica del átomo de carbono, o sea, la dirección espacial de los enlaces en las moléculas de los alcanos corresponde a un ángulo de 109° 28′ (véase la fig. 9). Los datos numéricos sobre la longitud y las energías de enlaces C—C y C—H están dados en la tabla 2 (véase la pag. 41).

Isomería. Como ya fue señalado, la isomería se manifiesta en la existencia de diversas sustancias con igual composición de moléculas. Los isómeros a menudo surgen debido a las diferencias en la estructura química. El orden diferente de los enlaces de los átomos determina también algunas diferencias en sus propiedades, ya que la mayor influencia de unos sobre otros la ejercen aquellos átomos que están directamente vinculados. La variación de las propiedades de algunos átomos y de los enlaces se manifiesta en las propiedades de los compuestos en general.

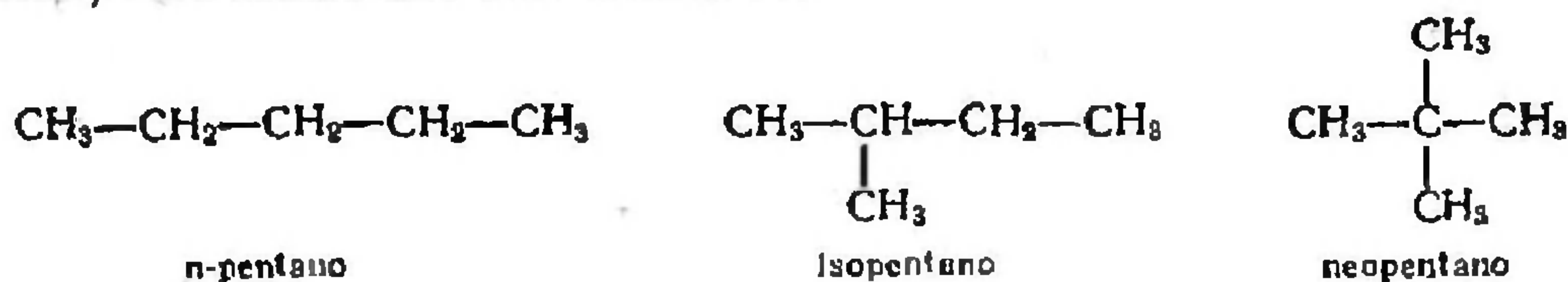
Así, para el hidrocarburo de composición C_4H_{10} son conocidos dos isómeros: el butano normal, que es un compuesto con cadena carbonada no ramificada, y el isobutano que tiene una cadena carbonada ramificada:



Estos dos hidrocarburos son gases pero con diferentes temperaturas de ebullición: —0,5 °C para el butano y —11,7 °C para el isobutano. El isobutano por primera vez fue sintetizado por A. M. Bútlerov (1867), quien demostró con esto la existencia de la isomería en los hidrocarburos.

Este tipo de isomería, cuando las sustancias se caracterizan por diferente orden de enlace de los átomos en la molécula, recibe el nombre de *isomería de cadena*. La isomería de los hidrocarburos saturados está condicionada en su forma más simple por la isomería de cadena, o sea, por la *isomería del esqueleto carbonado*. Los compuestos que poseen cadenas carbonadas no ramificadas reciben el nombre de *compuestos normales*.

Los primeros miembros de la serie homóloga de las parafinas, el metano, etano y propano, existen sólo en una forma, éstos no tienen isómeros. Para el butano, como ya señalamos, existen dos isómeros. Para el hidrocarburo con la composición C_5H_{12} (pentano) son conocidos tres isómeros:

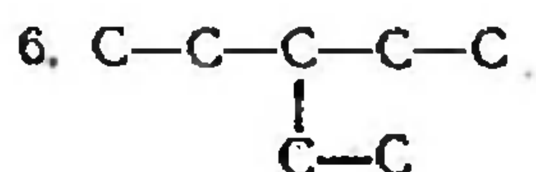


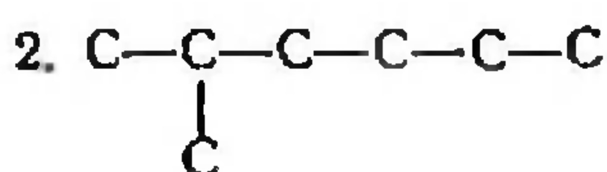
Al aumentar el número de átomos de carbono en la molécula, crece también el número de los isómeros teóricamente posibles. Así, para el hexano éste es 5; para el heptano, 9; para el octano, 18; para el nonano, 35; para el pentadecano ($C_{15}H_{32}$), 4347; para el triacontano ($C_{30}H_{62}$), 4 111 846 763, o sea, más de 4 mil millones.

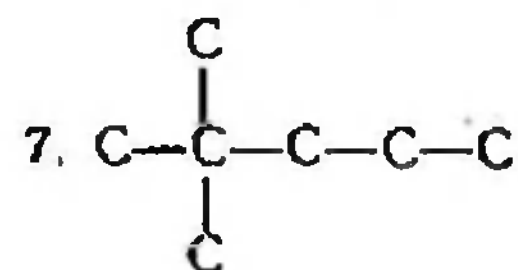
Esto no significa que todos los isómeros teóricamente posibles sean realmente conocidos. Para los hidrocarburos C_1—C_9 se han obtenido; para los miembros superiores de la serie son conocidos sólo algunos.

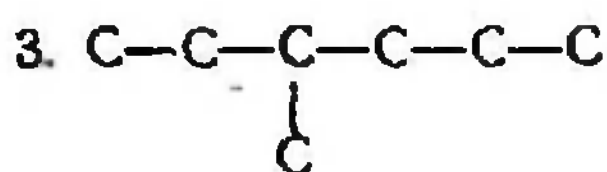
Al deducir las fórmulas de los isómeros se recomienda con anticipación construir los esquemas de los esqueletos carbonados reduciendo gradualmente la cadena principal y disponiendo los átomos de carbono sustraídos de esta cadena en forma de ramificación (de las cadenas laterales) en todas las posiciones posibles. Observemos, por ejemplo, los esquemas del esqueleto carbonado de los heptanos isoméricos (C_7):

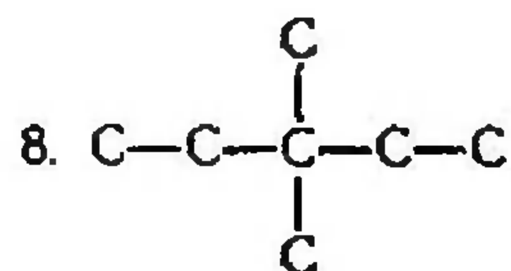


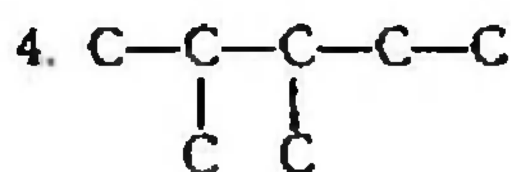


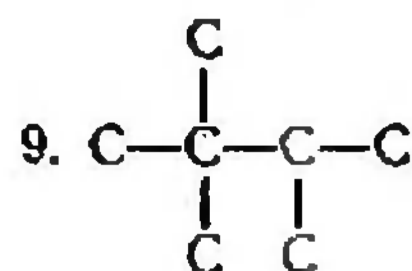


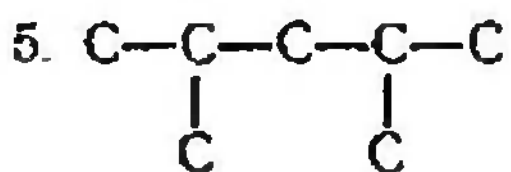












Las fórmulas completas de los hidrocarburos se obtienen después de completar el esquema de los esqueletos carbonados con el número necesario de átomos de hidrógeno.

Como se ve de los ejemplos aducidos, los átomos de carbono en los hidrocarburos saturados no son equivalentes: éstos pueden estar unidos con diferente número de átomos de carbono e hidrógeno.

Si un átomo de carbono pierde en la formación de un enlace carbono-carbono una sola unidad de valencia, entonces recibe el nombre de *primario*; si son dos, *secundario*; si son tres, *terciario*; si son cuatro, *cuaternario*. En las moléculas de los alcanos nor-

males existen sólo átomos de carbono primarios (en los extremos de la cadena) y secundarios (en el medio de la cadena).

Los radicales monovalentes que se obtienen al extraer un átomo de hidrógeno de los alcanos, reciben el nombre de *radicales alquílicos* o *alquilos*. El nombre de alquilos se utiliza ampliamente en la nomenclatura de los compuestos orgánicos, o sea, en la formación de los nombres de las sustancias orgánicas. Posteriormente conoceremos que los alquilos pueden existir un corto tiempo como productos intermedios de las reacciones (véase § 50).

El nombre de alquilos se deriva de los nombres correspondientes a los hidrocarburos, cambiando la terminación ano en ilo. A continuación aparece la serie de los alquilos:

CH_3	metilo	C_4H_9	butilo
C_2H_5	etilo	C_5H_{11}	pentilo (amilo)
C_3H_7	propilo	C_6H_{13}	hexilo

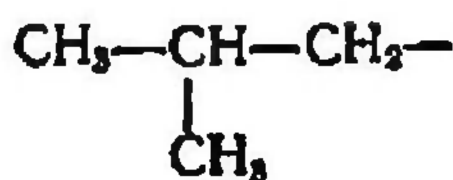
La fórmula general de los alquilos es C_nH_{2n+1}. En las fórmulas de los compuestos orgánicos los alquilos a menudo simplificadamente se designan Alq o R. Las moléculas de metano y etano forman cada una un radical monovalente (metilo, etilo). De la molécula de propano $CH_3—CH_2—CH_3$ podemos desprender un átomo de hidrógeno por dos vías: del átomo primario de carbono con la formación del radical propilo $CH_3—CH_2—CH_2—$ y del átomo de carbono secundario, entonces se forma el radical secundario propilo o isopropio $CH_3—\underset{|}{C}H—CH_3$. Las moléculas del butano y del isobutano también pueden formar cada una dos radicales monovalentes:



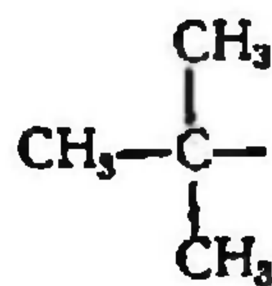
butilo



butilo secundario (*sec*-butilo)



isobutilo



butilo terciario (*terc*-butilo)

De estos ejemplos vemos que los alquilos pueden ser *primarios*, *secundarios* y *terciarios*, en dependencia de si se encuentran valencias libres en el átomo de carbono primario, secundario o terciario.

§ 16. Conformación. Modelos de moléculas. Las fórmulas estructurales reflejadas en el plano demuestran el orden de enlace

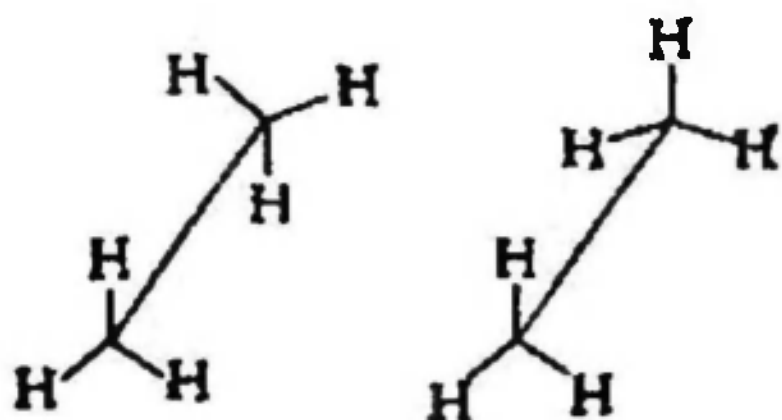


Fig. 16. Fórmulas en perspectiva de dos conformaciones del etano.

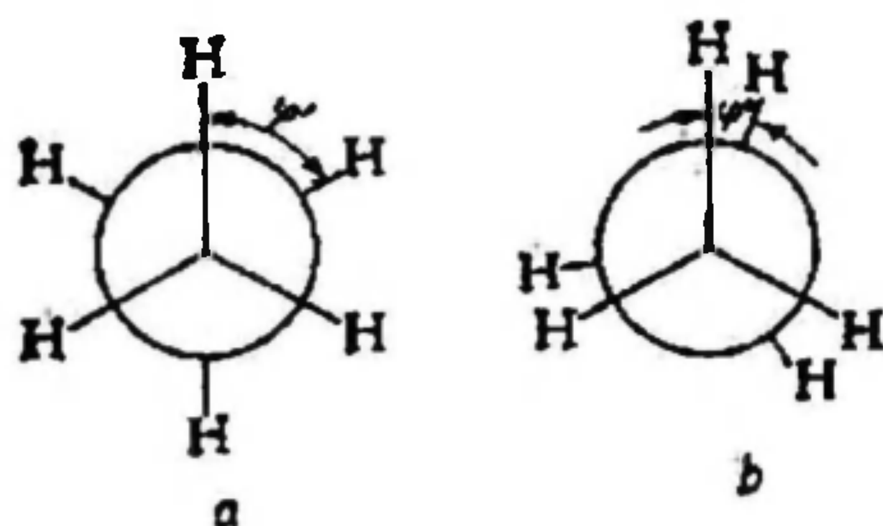


Fig. 17 Fórmulas de Newman para dos conformaciones del etano: *a*—escalonada: *b*—eclipsada.

químico de los átomos en las moléculas, pero no reflejan su disposición espacial.

Al examinar el estado de valencia del átomo de carbono hemos conocido los datos sobre la dirección espacial de los enlaces de valencia y los tamaños de los ángulos entre ellos.

Consideremos atentamente el modelo de la molécula del etano. No rompiendo el orden de los enlaces químicos (estructura química), ni los ángulos del enlace y la longitud de los enlaces, cambiemos la disposición espacial de un grupo metilo en relación a otra por medio de su rotación alrededor del enlace C—C. La molécula de etano puede adoptar entonces distintas formas geométricas, que se diferencian por giros mutuos de los grupos metilos. Las imágenes de dos de estas formas proyectadas en perspectiva están mostradas en la fig. 16.

Con más evidencia estas formas pueden ser representadas por proyecciones (fig. 17) que se obtienen al mirar éstas a lo largo del enlace C—C. Este método de representación recibe el nombre de fórmulas de Newman. El átomo de carbono más próximo al observador es necesario representárselo en el centro de la fórmula, de él parten tres enlaces hacia los átomos de hidrógeno. Los enlaces del segundo átomo de carbono, más distantes del observador, dan la impresión de como si "aparecieran" por detrás del círculo.

Como está representado en la fig. 17, la mutua disposición de los grupos metilos en este modelo se puede caracterizar por el ángulo φ. Si suponemos que a cada valor del ángulo φ le responde un isómero espacial determinado, diferente de los demás, entonces surge una contradicción con un hecho indudable de que existe sólo un etano que no posee isómeros. Por lo tanto, Van't Hoff introdujo la idea sobre la rotación libre de los grupos de los enlaces simples, o sea, que no existen ningunas formas especiales de moléculas que tengan un valor determinado del ángulo φ. Posteriormente esta idea de Van't Hoff fue precisada. Resultó que la disposición que se caracteriza por el ángulo φ° (véase la fig. 17, *b*) llamada *eclipsada*, es menos ventajosa energéticamente, que la disposición con el ángulo φ' (fig. 17, *a*) nombrada *escalonada*. De esta forma, en sustitución del postulado de Van't Hoff sobre la

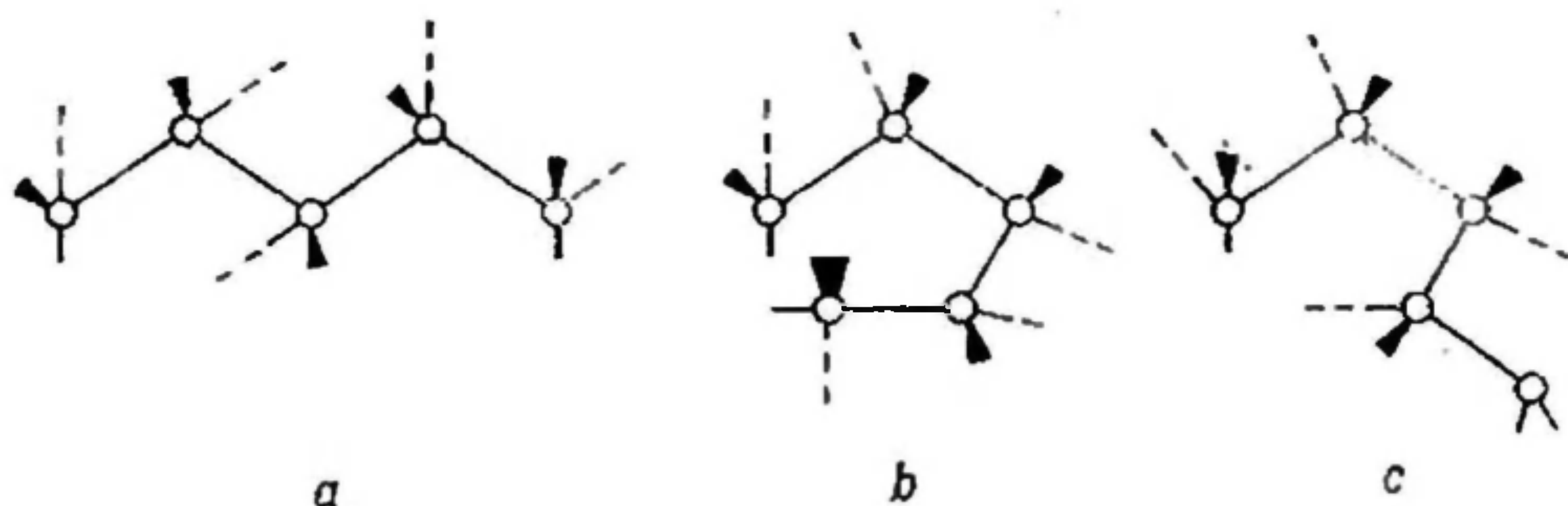


Fig. 18. Conformación de la cadena de cinco átomos de carbono: *a*—en zigzag; *b*—acampanada; *c*—irregular.

rotación libre de los grupos alrededor de los enlaces simples, aparece la idea, de que como resultado del giro alrededor de los enlaces simples, la molécula tiende a adoptar una forma geométrica más ventajosa y que posea menor energía.

Diferentes formas geométricas de las moléculas pasan de una a otra mediante la rotación alrededor de enlaces simples y reciben el nombre de *conformaciones* o *isómeros geométricos.*

Al girar alrededor de un enlace σ, cambian las distancias entre los átomos no enlazados, y con la disminución de la distancia, aumenta el grado de repulsión entre ellos, se eleva la energía potencial.

En la conformación eclipsada en la molécula del etano las distancias entre los átomos de hidrógeno son mínimas y en la escalonada son máximas, por esto en la conformación eclipsada la energía potencial de repulsión será mayor. Sin embargo, la diferencia de energía es sólo de 12 kJ/mol, es por eso que la transición de una conformación a otra se realiza fácilmente y no se pueden separar a éstas en forma de isómeros estables.

Para las moléculas más complejas puede haber gran cantidad de conformaciones, de ellas, en primer lugar, se realizan las más ventajosas energéticamente. Una cadena carbonada larga, al ondularse, puede tomar las más diferentes formas geométricas. Algunas conformaciones para una cadena de cinco átomos de carbono están mostradas en la fig. 18.

Las imágenes de formas planas (en zigzag *a*, acampanada *b*, irregular *c*) representan sólo una parte de la cantidad general de posibles conformaciones: los átomos de carbono no están de ningún modo obligados a encontrarse en un solo plano. Cualquiera que fuera la conformación que tomara la cadena de átomos de carbono unida por enlaces simples, tres de sus átomos contiguos nunca se encontrarán en una recta.

La mayor parte de las sustancias orgánicas son una mezcla de conformeros que se encuentran en equilibrio. Entre los últimos predominan los más ventajosos, que poseen una energía interior mínima. Muchas propiedades físicas y químicas de las sustancias

dependen de cuál conformación específicamente es para ellos predominante.

Como demuestran las investigaciones radiográficas, los alcanos de estructura normal en estado sólido tienen una conformación en zigzag regular.

Los modelos más sencillos, algo así como los representados en la fig. 14, muestran el orden de los enlaces de los átomos en la molécula y la magnitud del ángulo del enlace, pero no dan una idea correcta acerca del tamaño de los átomos, de las distancias interatómicas y del llenado de los espacios dentro de la molécula. Sin embargo en la realidad no existen ningunos intervalos vacíos en las moléculas. Una idea correcta en relación a la estructura de la molécula y el llenado del espacio intramolecular podemos obtenerlo con la ayuda de modelos semiesféricos denominados también modelos de Stewart-Brigleb. La base para la construcción de modelos de las moléculas es la disposición espacial de los enlaces σ. En la preparación de los modelos se toma en cuenta que cada átomo se caracteriza por dos "radios": intermolecular o radio de Van der Waals a y el radio atómico covalente r.

El radio de Van der Waals caracteriza el volumen del átomo no enlazado y es igual a la mitad de la distancia entre los centros de átomos iguales en diferentes moléculas de una misma sustancia, a la que puede acercárseles estas moléculas unas a otras. La longitud del radio covalente depende de la naturaleza del elemento, su estado de valencia y de multiplicidad del enlace. El radio covalente es igual a la mitad de la distancia que une dos átomos iguales por enlace covalente. La distancia entre los centros de los átomos enlazados caracteriza la longitud del enlace.

Si dos átomos forman un enlace químico, sus centros se acercan a una distancia menor que lo permitan los radios de Van der Waals; en este caso los centros de los átomos enlazados van a encontrarse en una distancia igual a la suma de sus radios covalentes. Para demostrar esto en el modelo, del centro de la esfera (átomo) bajo un determinado ángulo del enlace se pone un segmento igual al radio covalente (en una escala determinada) y en esta distancia, perpendicularmente a la dirección del ángulo del enlace, se cortan los segmentos circulares. El átomo de un elemento monovalente, por ejemplo, el hidrógeno, se representa por una esfera con un corte (fig. 19, *1*). Juntando las dos partes cortadas de dos estos modelos, obtenemos un modelo de la molécula de hidrógeno (fig. 19, *2*). En éste esté correctamente enmarcada la distancia interatómica y limitada aquella esfera, dentro de la cual no puede penetrar cualquier otro átomo. El modelo del átomo de oxígeno divalente se representará por una esfera con dos cortes, que están situados bajo un ángulo de cerca de 105°. Del modelo del átomo de oxígeno y de dos modelos de átomos de hidrógeno se puede construir el modelo de la molécula del agua (fig. 19, *3*). El modelo del átomo de carbono en el estado de hibri-

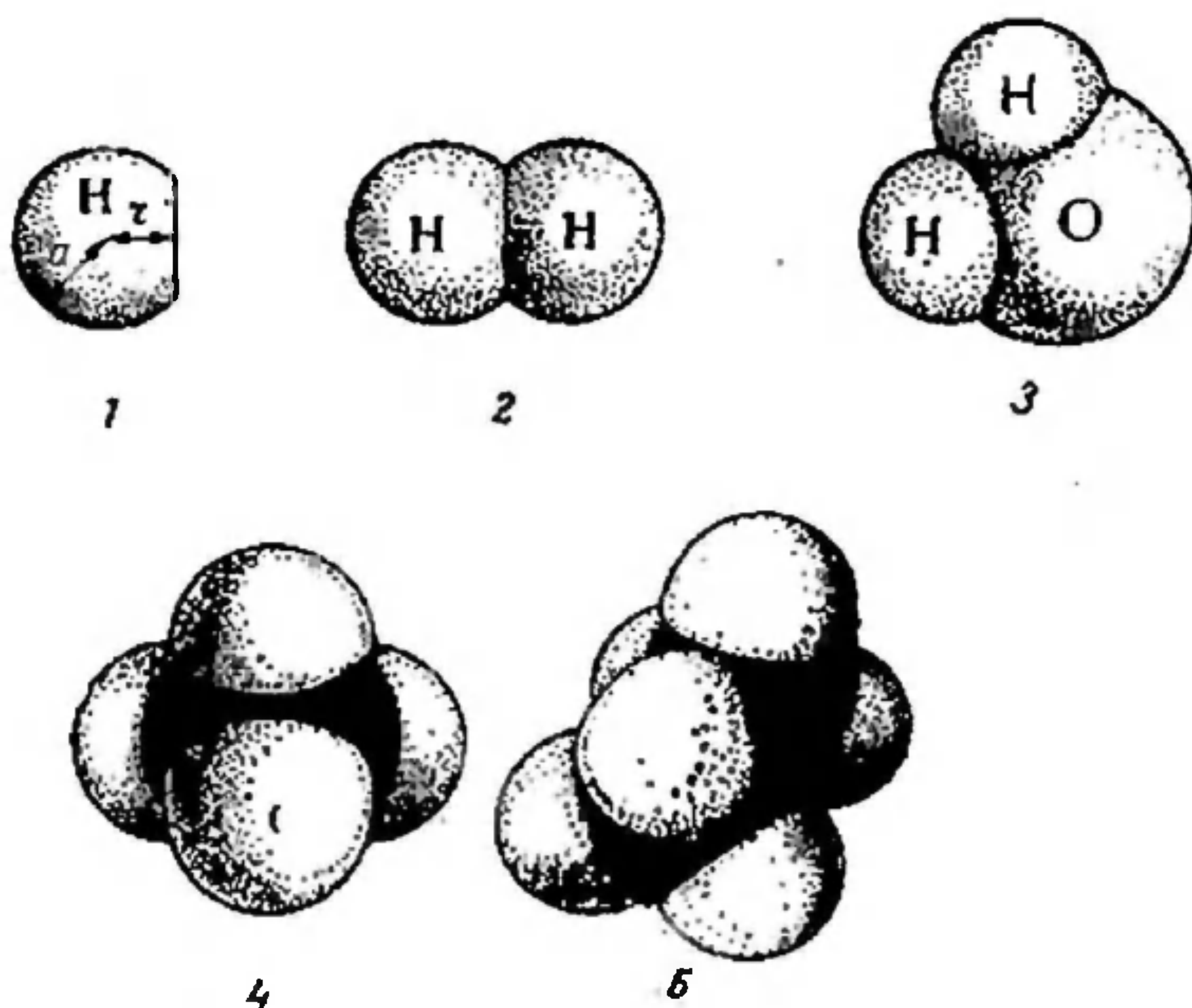


Fig. 19. Modelos semiesféricos de las moléculas:
1 — átomo de hidrógeno (a — radio de Van der Waals, r — radio covalente); 2 — molécula de hidrógeno; 3 — agua; 4 — metano; 5 — etano.

dación sp^3, es una esfera con cuatro cortes bajo los ángulos tetraédricos. Sobreponiendo a los lugares de los cortes los modelos de los átomos de hidrógeno, obtendremos el modelo de la molécula del metano (fig. 19, *4*), etc.

§ 17. Nomenclatura de los alcanos. La nomenclatura determina la ley de la formación de los nombres de los compuestos. El nombre de un compuesto orgánico debe reflejar no solamente la composición, sino también la estructura de su molécula. En otras palabras, el nombre debe permitir escribir la fórmula estructural de una manera fácil y exacta.

Desde la mitad del siglo XIX comenzó el desarrollo de la llamada *nomenclatura derivada* o *racional*, de acuerdo a la cual las sustancias orgánicas se miraban como productos de la complicación del representante más simple de la serie homóloga. Para los compuestos no simples tal nomenclatura se utiliza también ahora gustosamente.

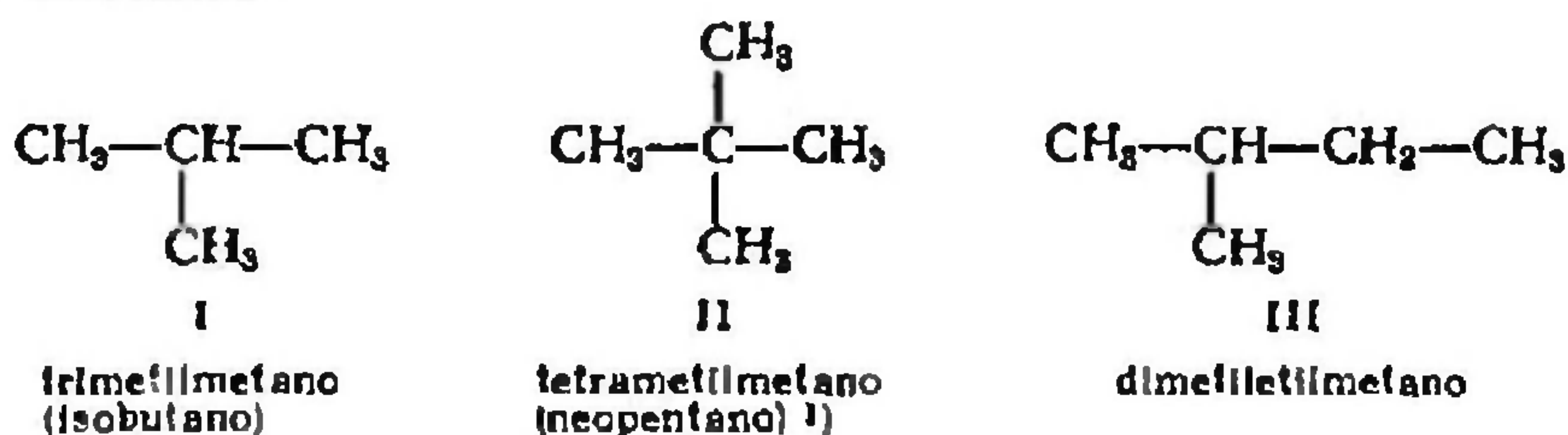
En el año 1892, en el Congreso internacional de los químicos en Ginebra, fueron afirmadas las leyes de una nueva nomenclatura científica, la cual recibió el nombre de nomenclatura de Ginebra. Detalladamente fueron analizadas las reglas de la nomenclatura para los compuestos con cadena abierta. En la base del nombre de Ginebra de cualquier sustancia orgánica está el nombre del hidrocarburo, del cual el compuesto dado puede ser obtenido por la vía de la sustitución.

En el año 1930 en la ciudad de Lieja (Bélgica) fueron tomadas nuevas resoluciones en la nomenclatura de las sustancias orgánicas, conocidas como las "reglas de Lieja". Posteriormente el trabajo sobre la nomenclatura continuó y actualmente las más completas son las reglas de la Comisión de la nomenclatura de los compuestos orgánicos en la Unión Internacional de Química pura y aplicada (llamándose abreviadamente por las primeras letras del nombre de esta Unión en inglés, Internacional Union of Pure and Applied Chemistry, reglas de la IUPAC).

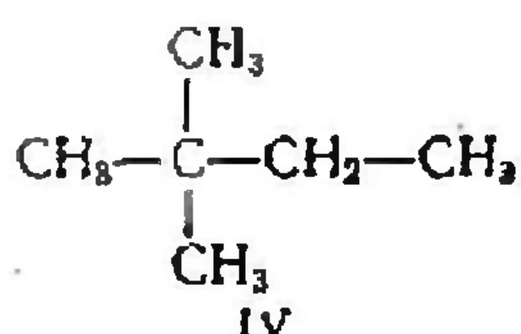
Las reglas de la IUPAC generalizan las experiencias en la nomenclatura de un siglo entero y son las reglas actuales internacionales de la nomenclatura de los compuestos orgánicos que contienen centenares de epígrafes. Hasta el momento en la literatura química se encuentran diferentes variantes de los nombres de los compuestos orgánicos: la nomenclatura racional la de Lieja, la de Ginebra y por el sistema de la IUPAC. En este libro utilizaremos los nombres racionales y los internacionales modernos, conociendo estos paulatinamente al ir estudiando el material. Comenzemos este estudio con los nombres de las parafinas.

Los primeros cuatro representantes de la serie de los alcanos tienen *nombres triviales*: metano, etano, propano, butano. Los nombres de los siguientes miembros de la serie se obtiene de los numerales griegos que señalan el número de átomos de carbono en la molécula, a éstos se les añade la terminación común para toda la serie homóloga de los alcanos **ano**. Estos nombres se refieren lo mismo a los isómeros ramificados que a los no ramificados, sin embargo en el caso de los últimos éstos pierden su sola acepción: la estructura del isómero no da nombres semejantes.

Por la *nomenclatura racional* el nombre de todas las parafinas se forma del más simple miembro de la serie homóloga, el metano, al cual se le añaden nombres de los radicales hidrocarburos, los que sustituyen en él los átomos de hidrógeno. Los nombres terminan con la palabra "metano" y las radicales se enumeran en orden de complejidad. Si se tienen algunas radicales iguales, entonces el número de éstos se señala con la ayuda de los prefijos di (dos), tri (tres), tetra (cuatro). Citemos ejemplos, en los cuales a la par con los nombres derivados, en los paréntesis se dan algunos triviales:

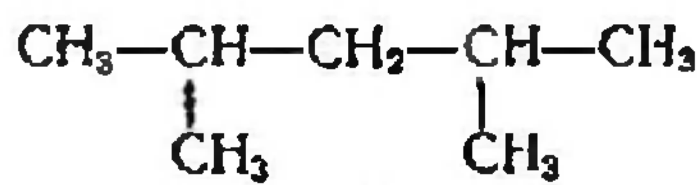


[1]) El prefijo "neo" significa presencia del carbono cuaternario en el hidrocarburo.



IV

trimetiletilmetano
(neohexano)



V

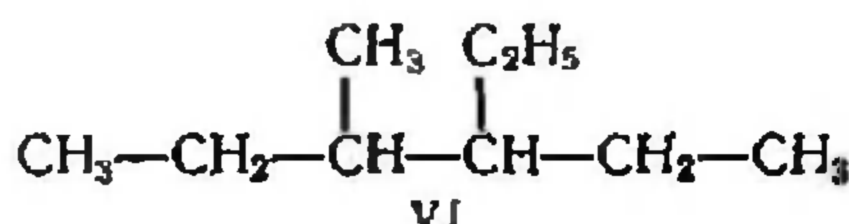
dimetilisobutilmetano

Al formar los nombres por la actual *nomenclatura internacional* los hidrocarburos con cadenas ramificadas se miran como derivados de las parafinas normales, en las cadenas de los cuales en lugar de átomos de hidrógeno están los radicales hidrocarbúricos. Como cadena principal se toma la de mayor longitud, sus átomos de carbono se enumeran, comenzando por el extremo más cercano a la ramificación. En el nombre del compuesto la cifra señala el número del átomo de carbono, en el cual se encuentra el radical sustituyendo, después se le da el nombre al radical y el nombre a la cadena principal. Si los radicales se repiten entonces se enumeran con cifras que indican su posición y el número de radicales iguales se indica con los prefijos di, tri, tetra. El nombre de los hidrocarburos tiene de esta manera la forma siguiente:

Cifras — alquilos — cadena principal — sufijo — ano

Las estructuras antes expuestas I—V por la nomenclatura actual reciben los nombres siguientes: compuestos I—2-metilpropano, II — 2,2-dimetilpropano, III — 2-metilbutano, IV — 2,2-dimetilbutano, V — 2,4-dimetilpentano.

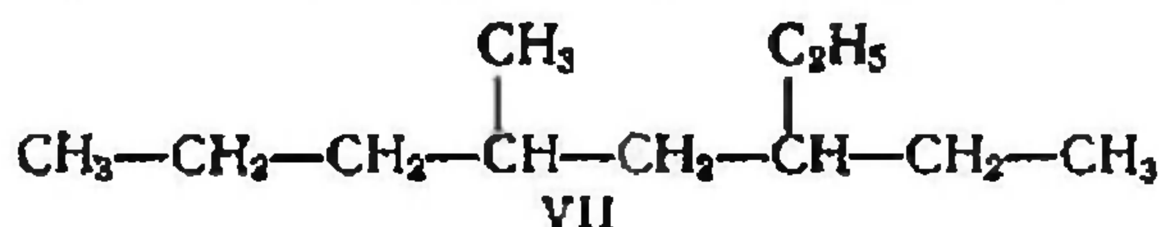
Para el compuesto VI el comienzo de la numeración lo determina el radical metilo más simple



VI

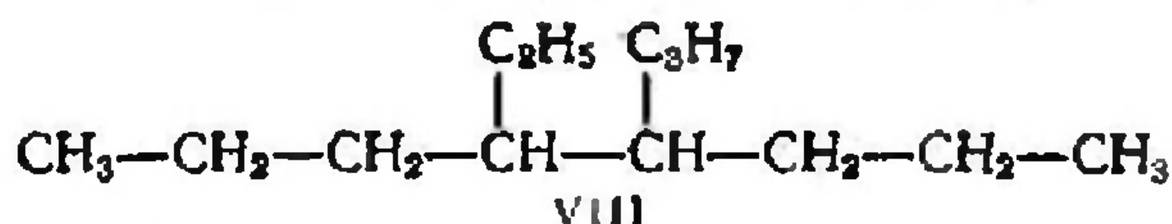
3-metil-4-etilhexano

Para los compuestos VII y VIII el comienzo de la numeración se determina por el radical etilo: en la estructura VII, por ser el más cercano al extremo de la cadena; en la estructura VIII, por ser el más simple de los dos equidistantes del extremo de la cadena principal. Por las reglas de la IUPAC la numeración y enumeración de los radicales puede hacerse también en orden alfabético (nombre que se encuentra entre paréntesis):



VII

5-metil-3-etiloctano (4-metil-6-etiloctano)



VIII

4-etil-5-propiloctano (4-propil-5-etiloctano)

§ 18. **Métodos de obtención de los alcanos.** Los diferentes métodos de obtención de los alcanos pueden dividirse en tres grupos.

Reacciones no acompañadas de cambios en el número de átomos de carbono en la molécula. A estas reacciones pertenecen, por ejemplo, la hidrogenación de los hidrocarburos no saturados. La esencia de la transformación reside en la adición del hidrógeno a los enlaces múltiples en presencia de catalizadores (níquel, platino):



$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3{-}CH_3$$

Esta reacción la estudiaremos más detalladamente en adelante (véase § 30).

Reacciones acompañadas de disminución del número de átomos de carbono en la molécula. A éstas pertenecen:

a) Craqueo (véase § 20).

b) Fusión de las sales de los ácidos carboxílicos monobásicos con los álcalis:



$$CH_3{-}COONa + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + CH_4$$

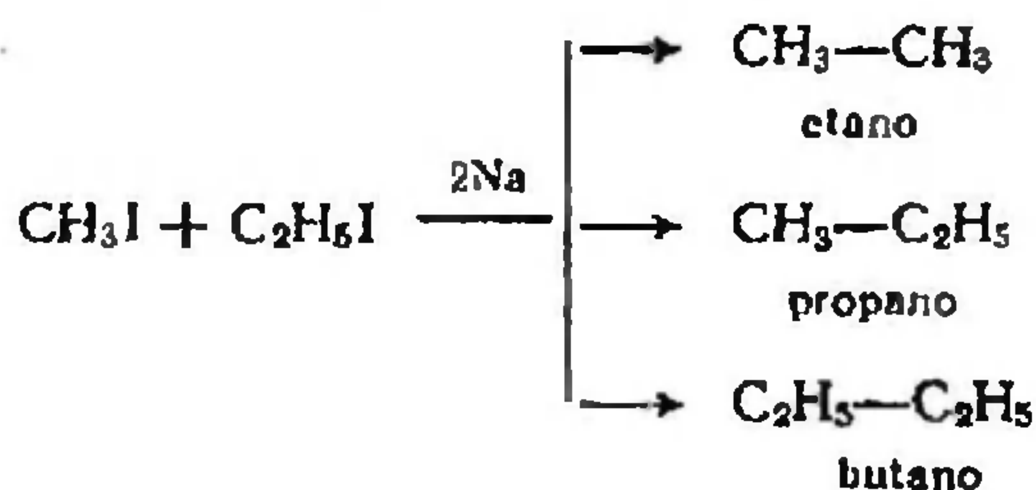
Reacciones acompañadas de la complicación del esqueleto carbonado.

a) Reacción de Wurtz (1855) — acción del sodio metálico sobre los halogenuros de alquilo:



$$2CH_3I + 2Na \longrightarrow 2NaI + CH_3{-}CH_3$$

La reacción es utilizada en primer lugar para la obtención de hidrocarburos, cuyas moléculas contienen dos mitades idénticas. Para obtener hidrocarburos de estructura asimétrica tenemos que tomar la mezcla de dos halogenuros de alquilo, sin embargo, en este caso se obtiene no uno, sino tres productos de reacción:



b) Síntesis directa de los elementos. El metano se forma en un arco voltaico entre electrodos de carbono en presencia del hidrógeno:



$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$$

Las reacciones de este tipo, realizadas en otras condiciones, obtuvieron una importancia práctica en el proceso de hidrogenación del carbón (Bergius, 1920). Para esto, una suspención de carbón de piedra en aceites pesados de petróleo, se calienta con hidrógeno bajo una presión alrededor de 300 kgf/cm² en presencia

de catalizadores de hierro y manganeso a una temperatura alrededor de 400 °C. Se obtiene una mezcla de hidrocarburos, o sea, la gasolina sintética.

c) La hidrogenación catalítica del óxido de carbono sobre el hierro, cobalto y níquel a 200—400 °C, conlleva a la formación de hidrocarburos líquidos, utilizados en calidad de gasolina sintética:



$$nCO + (2n + 1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

§ 19. Característica general de las propiedades físicas y químicas de los alcanos. *Propiedades físicas.* Como vemos en la tabla 4, los primeros cuatro miembros de la serie homóloga de los alcanos en condiciones normales son sustancias gaseosas; los compuestos del C_5 al C_{15} son líquidos, y del C_{16} y en adelante son sustancias sólidas. En la serie homóloga de los alcanos paulatinamente aumentan la temperatura de ebullición, la de fusión y también la densidad relativa. Esto nos permite prever las propiedades de un miembro desconocido de la serie, basándonos en las propiedades de los contiguos. Por ejemplo, la temperatura de ebullición del hexano es de 68,8 °C; la del heptano, 98,4 °C. La diferencia de

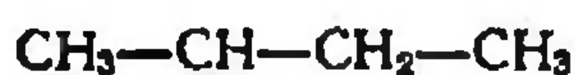
Tabla 4. **Propiedades físicas de algunos alcanos normales**

Nombre	Fórmula	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa d_4^{20}
Metano	CH_4	—182,5	—161,5	0,424 [a]
Etano	C_2H_6	—183,7	—88,6	0,546 [a]
Propano	C_3H_8	—187,6	—42,2	0,585 [a]
Butano	C_4H_{10}	—138,3	—0,5	0,579 [b]
Pentano	C_5H_{12}	—129,7	+36,1	0,626
Hexano	C_6H_{14}	—95,3	68,8	0,659
Heptano	C_7H_{16}	—90,6	98,4	0,684
Decano	$C_{10}H_{22}$	—30,0	173,0	0,730
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	+5,5	253,0	0,764
Pentadecano	$C_{15}H_{32}$	10,0	270,5	0,769
Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	18,1	287,5	0,775 [c]
Eicosano	$C_{20}H_{42}$	36,5	344,0	0,778 [c]
Pentacontano	$C_{50}H_{102}$	93,0	421,0 (a 15 mm Hg)	0,942 [c]
Hectano	$C_{100}H_{202}$	115,4	—	—

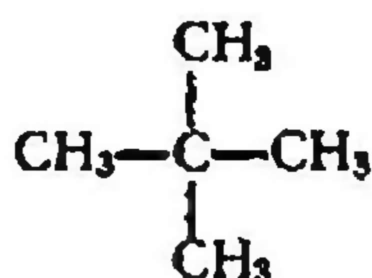
Observaciones: *a* — a punto de ebullición; *b* — bajo presión; *c* — a punto de fusión.

la composición en un grupo CH_2 conlleva a la elevación de la temperatura de ebullición en 29,6 °C (diferencia homóloga de la temperatura de ebullición). Para el octano, a base de esto, podemos hallar la temperatura de ebullición 98,4 + 29,6 = 128 °C, que se diferencia aproximadamente en 2 °C de la hallada experimentalmente. Al hacer este cálculo, es necesario tener en cuenta que la diferencia homóloga de la temperatura de ebullición (al igual que la influencia de la homología sobre todas las otras constantes físicas) no se queda inalterada: en los miembros superiores de la serie, el cambio de la composición en un grupo CH_2 influye relativamente menos en las propiedades de las moléculas. Los alcanos con cadena ramificada hierven a más baja temperatura que los isómeros con una cadena normal.

Como ejemplo tomemos la temperatura de ebullición de los pentanos isoméricos:


(36,1 °C) (27,8 °C)



(9,4 °C)

En los líquidos no polares entre las superficies de las moléculas actúan las fuerzas de Van der Waals. Mientras mayor sea la molécula y su superficie, más fuerte será la interacción entre las moléculas. Con el aumento relativo de la masa molecular la temperatura de ebullición se eleva. La forma de la molécula ramificada tiende a ser esférica, el área de su superficie se reduce, disminuyen también las fuerzas intermoleculares, las cuales más fácilmente se superan a más bajas temperaturas.

Las temperaturas de fusión, por el contrario, aumentan con el crecimiento de la ramificación de la cadena carbonada. La densidad de todos los alcanos es menor que la unidad. Estos prácticamente no se disuelven en el agua, sin embargo, se disuelven en el éter y en otros disolventes orgánicos. El metano y el etano casi carecen de olor, los hidrocarburos desde C_3 hasta C_{15} tienen el olor bien conocido por todos de la gasolina o keroseno, los miembros superiores de la serie carecen de olor por su poca volatilidad.

Propiedades químicas. Los alcanos son poco activos químicamente, por lo que han sido nombrados parafinas (del latín *parum affinis*, privados de la afinidad). El conocido químico ruso M. I. Konoválov (1858—1906) nombró las parafinas "químicamente muertas" por su inactividad.

La conducta química de los hidrocarburos saturados se determina por el carácter y la estabilidad de sus enlaces en las moléculas. La estabilidad del enlace carbono — carbono (C—C) se

determina por el pequeño tamaño del átomo de carbono y su configuración tetraédrica en estado de hibridación sp^3, que contribuye a una máxima concentración de la carga electrónica entre los núcleos. La estabilidad del enlace carbono — hidrógeno (C—H) tiene su explicación en que al formarse éste, el orbital sp^3 del carbono se acerca al núcleo del átomo de hidrógeno, ya que el átomo de hidrógeno, a diferencia de los átomos de otros elementos, no tiene electrones "internos", que puedan repelar la carga electrónica del átomo de carbono. El enlace σ en las moléculas de los alcanos está poco polarizado a causa de la electronegatividad cercana del carbono y del hidrógeno (2,5 y 2,1, respectivamente). Por lo tanto, los hidrocarburos saturados son sustancias poco polares y difícilmente polarizables. Estos no presentan inclinaciones hacia las rupturas hetereolíticas. Los ataques de los reactivos nucleofílicos y electrofílicos se dificultan, por esto las parafinas son estables ante los reactivos iónicos. Sobre ellos no actúan los ácidos concentrados (nítrico, sulfúrico, etc.), los álcalis concentrados y fundidos, y los oxidantes frecuentes (permanganato de potasio, mezcla crómica). Los metales, hasta los alcalinos, no desplazan el hidrógeno de estos compuestos. Estas propiedades se utilizan en la práctica, por ejemplo, los metales alcalinos se guardan en keroseno, diferentes artículos metálicos se cubren de aceites lubricantes con el fin de evitar la corrosión, el ácido sulfúrico y los álcalis concentrados, se utilizan para la refinación de los productos de petróleo y otros.

Para los hidrocarburos saturados es posible sólo una ruptura homolítica radical de los enlaces, de esta forma se produce la sustitución de los átomos de hidrógeno, la fragmentación del esqueleto carbonado (craqueo) y la oxidación parcial o completa (combustión). Todo esto determina un círculo de reacciones, a las cuales las parafinas son aptas; éstas son en primer lugar las reacciones radicales de sustitución, que se verifican en condiciones bastante difíciles (acción de la luz, altas temperaturas y otras). *A las reacciones de adición las parafinas no están aptas.* Aquí radica su principal diferencia de los hidrocarburos no saturados.

Aunque el enlace C—H es más estable que el enlace C—C (compárese las energías y longitudes de los enlaces, véase la tabla 2), las reacciones con desprendimiento de hidrógeno son más frecuentes, ya que los enlaces C—H están dispuestos en la superficie de la molécula orgánica y, por esto, tienen más acceso a la acción de los reactivos.

Para la ruptura de un enlace estable C—H, o sea, para comenzar una reacción homolítica de sustitución del hidrógeno, es necesario consumir una considerable energía (350—400 kJ/mol) que se alcanza por calentamiento o por iluminación ultravioleta. Después de comenzar la reacción radical, ella transcurre con gran velocidad por un mecanismo *en cadena.* La reacción en cadena, es la reacción que contiene etapas, como resultado de cada cual

se forma una partícula activa, o sea, un radical que provoca la reacción siguiente.

El mecanismo de sustitución de hidrógeno en los alcanos durante la cloración y la bromación es más estudiado. En condiciones normales el cloro molecular y el bromo no reaccionan prácticamente con los hidrocarburos saturados. Sólo en el estado atómico ellos están capacitados para desprender un átomo de hidrógeno de la molécula del alcano. Por esto, previamente es necesaria la ruptura de las moléculas del halógeno hasta formar átomos libres, que son los que inician una reacción en cadena. Esto puede ser realizado bajo la acción de la luz o temperatura. Por ejemplo, en la cloración del metano, el proceso transcurre de la siguiente forma:



$$Cl_2 \xrightarrow{\text{luz o calor}} 2Cl\cdot \qquad (1)$$

Después el átomo de cloro ataca el átomo de hidrógeno (y no el átomo de carbono) en la molécula del metano. En la primera etapa de la reacción tiene lugar un desprendimiento de hidrógeno y la formación de un radical metilo libre:



$$H_3C:H + \cdot Cl \longrightarrow H:Cl + H_3C\cdot \qquad (2)$$

En la segunda etapa el radical metilo ataca la molécula del cloro, como resultado de que se forma el cloruro de metilo y un átomo de cloro:



$$H_3C\cdot + Cl:Cl \longrightarrow H_3C:Cl + Cl\cdot \qquad (3)$$

El átomo de cloro ataca la siguiente molécula del metano, etc.

Las reacciones (*2*) y (*3*) caracterizan el *crecimiento de la cadena*, éstas se repiten hasta que no se produzca una *ruptura de la cadena*, o sea, la eliminación del radical libre que propaga la cadena principal. En este caso la eliminación de la cadena puede ocurrir en una de las reacciones siguientes:



$$2Cl\cdot \longrightarrow Cl_2 \qquad (4)$$



$$2H_3C \longrightarrow CH_3{-}CH_3 \qquad (5)$$



$$H_3C\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3{-}Cl \qquad (6)$$

y también como resultado de la colisión de radicales con las paredes del recipiente.

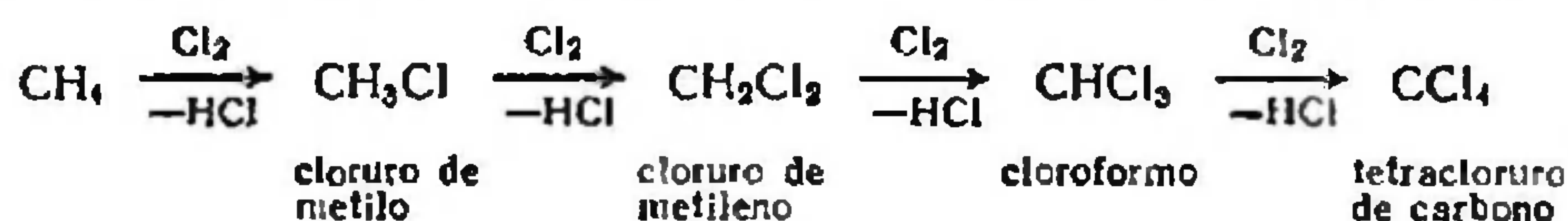
Las etapas de iniciación de la cadena, su desarrollo, y su eliminación son características para todas las reacciones en cadenas. Una interesante peculiaridad es que ellas no pueden comenzar sin un "empuje exterior", que es la aparición de un radical libre, que inicia una reacción en cadena. Para esto es suficiente una pequeña cantidad de radicales iniciadores que realizan la transformación en cadena de cantidades significativas de sustancias. Grandes concentraciones de radicales libres pueden resultar hasta perjudiciales, ya que en estas condiciones frecuentemente tienen lugar los

actos de eliminación de las cadenas por medio de las ecuaciones antes señaladas.

Las reacciones radicales son frenadas por las sustancias que reaccionan fácilmente con los radicales libres (inhibidores). Los conocimientos sobre las reacciones en cadenas, en mucho se los debemos a los trabajos del académico N. N. Semiónov. Sus investigaciones en esta rama han sido laureadas con el premio Nóbel.

§ 20. **Reacciones de los alcanos.** *Halogenación.* La halogenación radical, cuyo mecanismo estudiamos en el epígrafe anterior es una reacción de los alcanos muy importante. En calidad de agentes halogenadores puede utilizarse no sólo el cloro, sino también el bromo. El yodo no está capacitado para las reacciones de sustitución directa del hidrógeno, el flúor actúa con demasiada energía, y si no se toman medidas de seguridad, destruye completamente las moléculas orgánicas. En la industria prácticamente se utiliza la cloración térmica de los alcanos a una temperatura del orden de 300 °C.

A la sustitución radical por el cloro, sucesivamente pueden someterse todos los átomos de hidrógeno en el metano. Con la acumulación del primer producto de la sustitución, o sea, el cloruro de metilo CH_3Cl, surge la posibilidad de que sea atacado por un átomo de cloro, y de que se forme un radical libre $\cdot CH_2Cl$, el cual en la continuación de la reacción con el átomo de cloro $Cl\cdot$ formará un producto disustituido, el cloruro de metileno CH_2Cl_2. Al estar el cloro en exceso, ocurre la siguiente sustitución con la formación de los compuestos $CHCl_3$ y CCl_4. Como resultado se forma una mezcla de derivados halogenados del metano. Anotemos, a continuación, la secuencia de estas reacciones en el esquema:

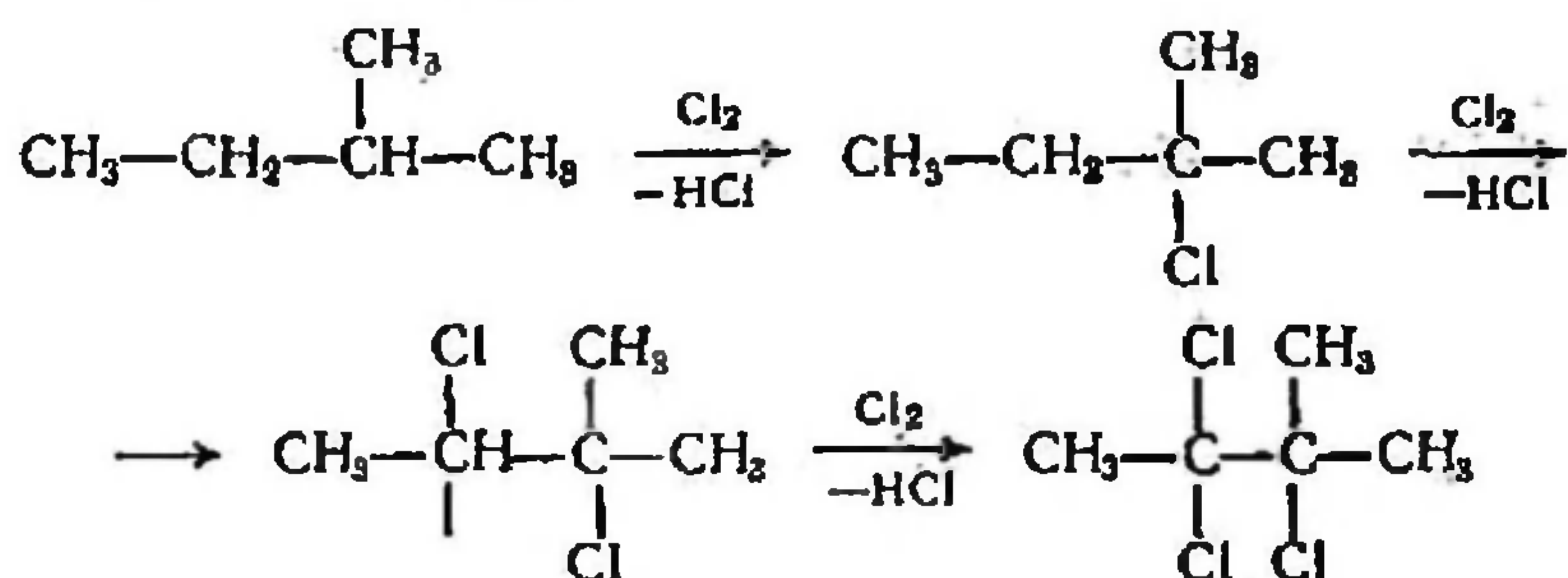


$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{cloruro de metilo}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{cloruro de metileno}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{cloroformo}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{tetracloruro de carbono}}{CCl_4}$$

En los esquemas de las reacciones químicas, a diferencia de las ecuaciones, no se ponen coeficientes, los reactivos y las condiciones en que se realizan las reacciones a menudo se anotan sobre las flechas, los productos laterales se escriben con el signo menos bajo las flechas. Los esquemas concentran la atención en lo más importante, y, por esto, es que a veces éstos son más evidentes que las ecuaciones. Si se utilizan los signos más y de igualdad entre miembros primero y segundo de la ecuación, entonces lo obligan a uno a observar todas las reglas de la escritura de las ecuaciones, la selección de los coeficientes, etc.

Al igual que el metano, pueden someterse también a la cloración otros alcanos. La dirección principal de la introducción del halógeno se determina conforme a las regularidades, por primera vez estudiadas por V. V. Markóvnikov. La sustitución se produce más fácilmente en el átomo de carbono terciario, después en el secundario y en último lugar, en el primario; al formarse com-

puestos sustituidos polihalogenados, los átomos de los halógenos preferentemente sustituyen el hidrógeno de un mismo átomo de carbono o de los contiguos:



Estas regularidades se explican por el hecho de que la energía de enlace del hidrógeno con el átomo de carbono primario, secundario y terciario no es igual: es de 415, 390, 376 kJ/mol, respectivamente. Por esto durante la halogenación con mayor velocidad se sustituye el hidrógeno en el átomo de carbono terciario.

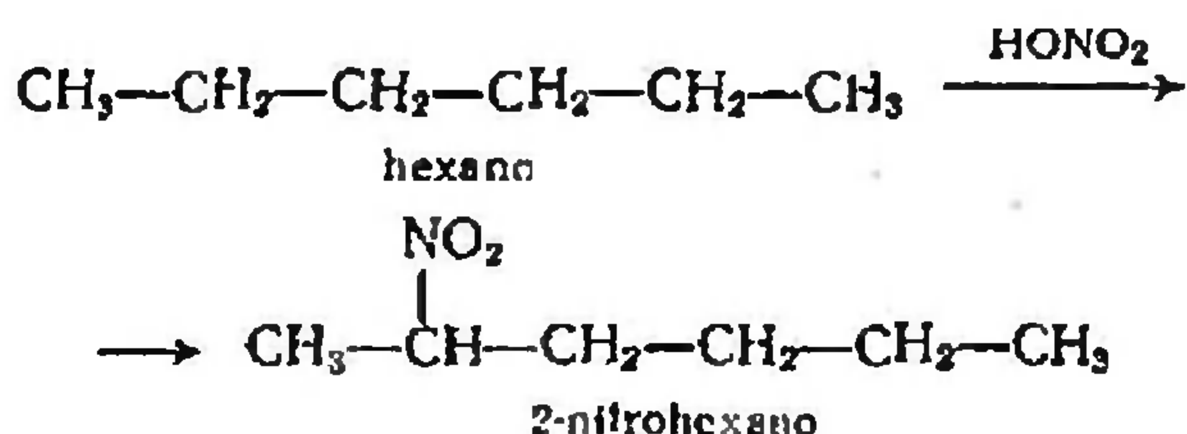
La selectividad de la sustitución depende de la naturaleza del halógeno y las condiciones en las cuales se efectúa el proceso. A baja temperatura se rompe el enlace más débil C—H (del átomo de carbono terciario). Al aumentar la temperatura, la selectividad disminuye. Por ejemplo, las velocidades relativas de la separación del hidrógeno de los grupos CH_3, CH_2 y CH durante la cloración en la fase gaseosa a temperatura de 100 °C podrían ser expresadas por la correlación 1 : 4,3 : 7, en la cloración a la luz, 1 : 3,8 : 5, y a 300 °C, 1 : 3,3 : 4,4, o sea, la selectividad disminuye. El bromo tiene mayor selectividad que el cloro. De esta forma, a una temperatura de 127 °C las velocidades relativas de la bromación de estos grupos se expresan por la correlación 1 : 82 : 1600. En la bromación del isopentano $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ en la fase gaseosa el rendimiento del producto terciario supera el rendimiento del secundario aproximadamente 20 veces.

Al calcular el rendimiento de los distintos isómeros, es necesario tomar en cuenta no sólo la reactividad relativa, sino también el número de los átomos (primarios, secundarios y terciarios) que reaccionan. Así, por ejemplo, en la cloración del isopentano $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ la velocidad relativa de sustitución del hidrógeno, dada anteriormente, es necesario multiplicarla por el número de átomos H que pertenecen a ese tipo, o sea, para los primarios, $1 \cdot 9 = 9$; para los secundarios, $3{,}8 \cdot 2 = 7{,}6$, y para los terciarios, $5{,}0 \cdot 1 = 5{,}0$. Considerando esto obtenemos que en la cloración del isopentano se forman cerca del 42% de derivados clorados primarios (dos isómeros), el 35% de un derivado clorado secundario (un isómero) y sólo un 23% del terciario, a pesar de la mayor reactividad del átomo H terciario.

Nitración. A temperaturas normales las parafinas son estables a la acción del ácido nítrico concentrado. Sin embargo, al some-

terlas a un calentamiento con ácido nítrico diluido o con óxidos de nitrógeno, transcurre la reacción de nitración, se verifica la sustitución del hidrógeno por un grupo nitro NO_2.

Por primera vez esta reacción la realizó en 1888 M. I. Konoválov, calentando las parafinas hasta una temperatura de 140 °C con ácido nítrico al 10% y bajo la presión. Esta reacción es actualmente conocida como la *reacción de Konoválov*:

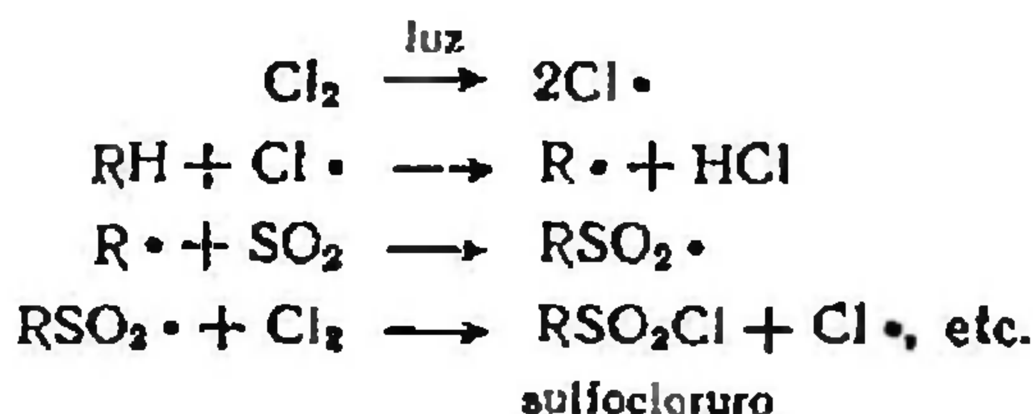


$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{HONO_2}$$
hexano

$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{|}{\overset{NO_2}{}}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$
2-nitrohexano

Más detalladamente la reacción puede examinarse en la parte de los compuestos nítricos, § 120.

Sulfocloración. Al actuar sobre las parafinas una mezcla de gas sulfuroso y de cloro transcurre una reacción radical de sulfocloración. Se inicia este proceso radical fotoquímico con la luz ultravioleta:



$$Cl_2 \xrightarrow{luz} 2Cl\cdot$$
$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$
$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot$$
$$RSO_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + Cl\cdot, \text{ etc.}$$
sulfocloruro

Los sulfocloruros (cloranhídridos de los sulfácidos) se hidrolizan fácilmente hasta los sulfácidos RSO_2OH, las sales sódicas RSO_2ONa, los cuales reciben el nombre de *sulfonatos*. La importancia práctica la tienen los sulfonatos con un número de átomos de carbono de C_{16} a C_{18} que entran en la composición de los detergentes (§ 95).

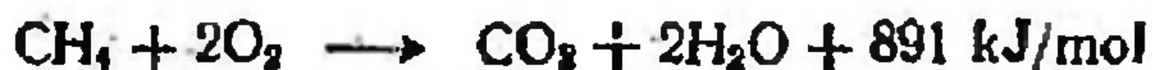
Oxidación. Como ya se ha señalado, las parafinas a temperatura normal son estables a la acción del oxígeno del aire y a los oxidantes comunes. Al quemarlas en el aire, se inflaman y arden, transformándose en dióxido de carbono y agua:



$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

La oxidación de las parafinas transcurre por un mecanismo en cadena.

Las parafinas son combustible valioso y de altas calorías; contienen gran cantidad de hidrógeno, y la capacidad calorífica del hidrógeno es mayor que la del carbono. El resultado más importante de la reacción de combustión del metano es el calor que se desprende en la reacción:



$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 891 \text{ kJ/mol}$$

En la combustión de 1 kg de metano se desprenden 57 000 kJ. La combustión es una de las reacciones más importantes de las parafinas, que se utilizan en la práctica: el gas natural y el petróleo, son importantísimas fuentes de calor y energía.

La oxidación de las parafinas por el oxígeno del aire en condiciones más favorables trae consigo la obtención de sustancias orgánicas que contienen oxígeno, por ejemplo los alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos. Así, al oxidar el butano se obtiene en la industria el ácido acético (véase § 94). Gran importancia industrial ha alcanzado la oxidación de los alcanos superiores, con el objetivo de obtener los ácidos grasos superiores (los trabajos de S. S. Namiótkin).

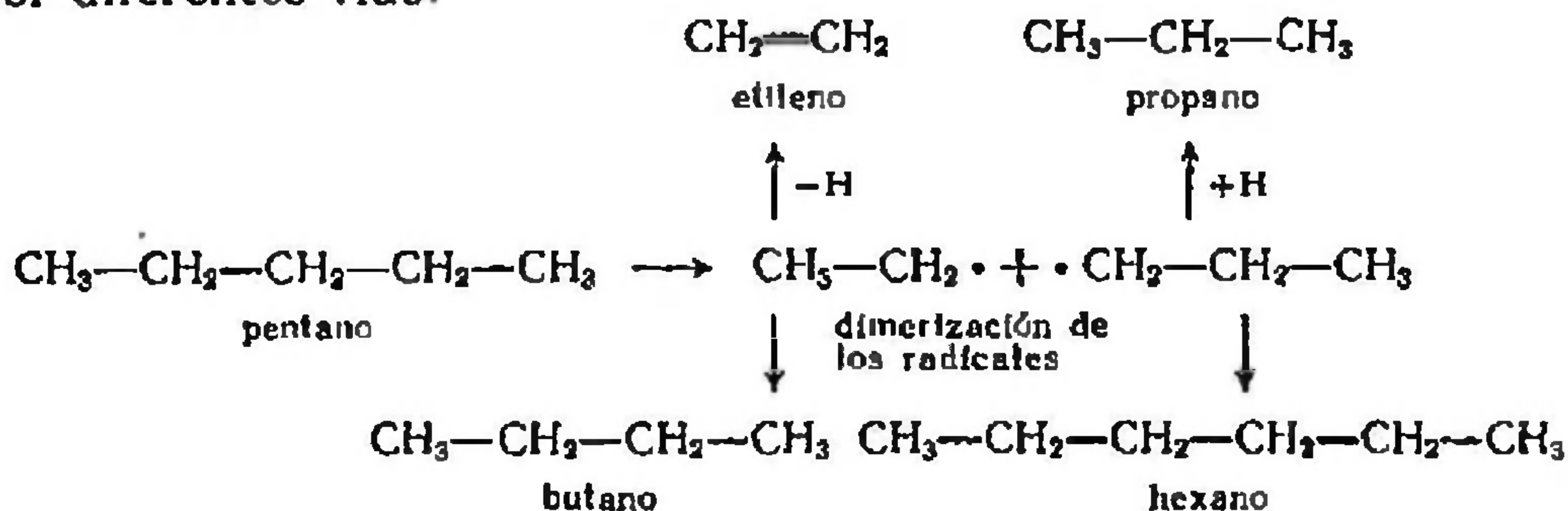
Craqueo. El calentamiento hasta 400 °C — 600 °C les transmite a las moléculas de las parafinas la energía suficiente para que pueda realizarse el proceso homolítico de ruptura de los enlaces carbono-carbono. Este proceso recibe el nombre de *craqueo* (del inglés *crack*, descomposición).

En el craqueo de los hidrocarburos saturados se obtienen hidrocarburos más simples saturados y no saturados, por ejemplo:



Esta reacción tiene gran importancia práctica. Con la ayuda del craqueo, las fracciones del petróleo de alta temperatura de ebullición (mazut) se convierten en valiosos productos líquidos de baja temperatura de ebullición: la bencina, el keroseno y también hidrocarburos gaseosos más simples, que son materias primas para la síntesis orgánica.

La esencia del craqueo es la ruptura homolítica de los enlaces carbono-carbono por la acción de altas temperaturas o con ayuda de los catalizadores. Los radicales que se forman, se estabilizan por diferentes vías:



Sobre el mecanismo del craqueo véase § 30.

En los resultados del craqueo, o sea, en la correlación de los productos líquidos y gaseosos, las porciones de hidrocarburos saturados y no saturados, "profundidad" de craqueo (el grado de descomposición de las moléculas complejas), ejercen influencia las condiciones del craqueo. A temperaturas más altas (650—700 °C)

se produce una descomposición más profunda, *pirólisis*, en la cual se forma mucho hidrógeno, residuos carbónicos (coque) y los más simples hidrocarburos saturados o no saturados. A la par del craqueo, o sea, con la descomposición de las moléculas complejas en más simples, durante el tratamiento termocatalítico de los hidrocarburos saturados y sus mezclas (o sea, de las fracciones del petróleo) tienen lugar también otros procesos, los más importantes de ellos son:

deshidrogenación, cuando se elimina un hidrógeno y se transforman los hidrocarburos saturados en los no saturados;

aromatización de los alcanos y cicloalcanos acompañada de la transformación en hidrocarburos aromáticos;

isomerización, o sea, la reconstrucción del esqueleto carbonado, por ejemplo, la transformación del pentano en isopentano:



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{AlCl_3\ (100\ ^\circ C)} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$$

Bajo la acción de temperaturas aún más altas (1000 °C y más) las moléculas de los alcanos se descomponen en elementos.

§ 21. Metano. Gas natural. El más simple de los hidrocarburos parafínicos es el *metano* CH_4, conocido por distintos nombres que indican su situación en la Naturaleza. El nombre de gas *de los pantanos* está relacionado a la formación del metano al descomponerse las sustancias vegetales en el fondo de los pantanos. La acumulación del metano con frecuencia puede encontrarse en los yacimientos de carbón de piedra, de donde proviene el nombre de *gas grisú*. Al acumularse en las minas éste puede ser la causa de peligrosas explosiones.

La atmósfera de grandes planetas (Saturno, Júpiter) contiene mucho metano, esto indica que el metano puede surgir en condiciones naturales y sin la presencia de vida orgánica.

Una de las teorías del surgimiento de la vida supone que ésta surgió cuando la Tierra estaba rodeada de una atmósfera que contenía CH_4, NH_3, H_2O y H_2. La energía solar y las descargas eléctricas permitieron la desintegración de estas moléculas hasta radicales libres, los cuales se convirtieron en compuestos orgánicos complejos, incluyendo los aminoácidos.

En las entrañas de la Tierra se encuentran grandes reservas de los gases combustibles. Estos se encuentran en estado libre en forma de *gas natural* (acumulaciones en una serie de capas de la corteza terrestre) o en forma disuelta en el petróleo o en las aguas subterráneas, o sea, los *gases naturales de petróleo.* El gas natural contiene hasta un 98% de metano y en calidad de impurezas, etano, propano y otros. El gas natural de petróleo es más pobre en metano (30—38%) pero contiene una cantidad significativa de sus homólogos: etano, 4—20%; propano, 5—22%; butanos, 5—

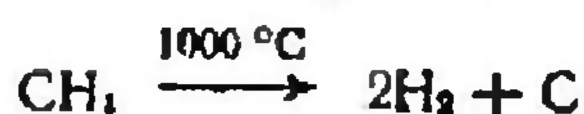
20% como también pentanos y otros. Los alcanos superiores entran en la composición de los petróleos.

El gas producido se utiliza como combustible para objetivos industriales y domésticos y también como materia prima química.

La capacidad calorífica media de 1 m^3 de gas natural es superior a 46 000 kJ; la energía contenida en 1 m^3 de gas natural es suficiente para fundir 30 kg de hierro colado. La sustitución de otros tipos de combustibles, en particular, del carbón, por el gas perior a 46 000 kJ; la energía contenida en 1 m^3 de gas natural es más cara que la del gas y su capacidad calorífica es inferior. Con la utilización del gas natural se produce cerca de 86% de acero Martin-Siemens, cerca de 42% de laminados. La utilización del gas natural en la industria en lugar del coque y de otros combustibles disminuye el precio de costo de la producción.

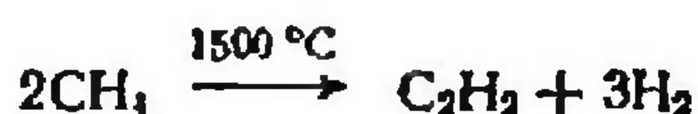
El gas natural como materia prima química se utiliza en las siguientes producciones.

1. Obtención de hollín e hidrógeno por la pirólisis del metano:



El hollín se utiliza como aditivo al caucho en la producción de gomas, para la preparación de colorantes tipográficos, etc., el hidrógeno se utiliza para diferentes síntesis, por ejemplo, partiendo del gas natural se obtienen cerca del 75% de amoníaco sintético.

2. En la producción del acetileno (más detalladamente véase § 38).



3. La conversión del metano por el vapor de agua en una mezcla de óxido carbónico e hidrógeno:



La mezcla formada, sirve como materia prima para la obtención de bencina sintética, alcohol metílico, etc.

4. La oxidación del metano con el aire en presencia de catalizadores produce el alcohol metílico CH_3OH, formaldehido HCHO, ácido fórmico HCOOH.

5. Obtención del ácido cianhídrico mediante la pirólisis de una mezcla de metano y amoníaco en presencia de oxígeno:



6. La cloración del metano ofrece la posibilidad de obtener el cloruro de metilo CH_3Cl, el cloroformo $CHCl_3$ y el tetracloruro de carbono CCl_4.

CAPÍTULO 3

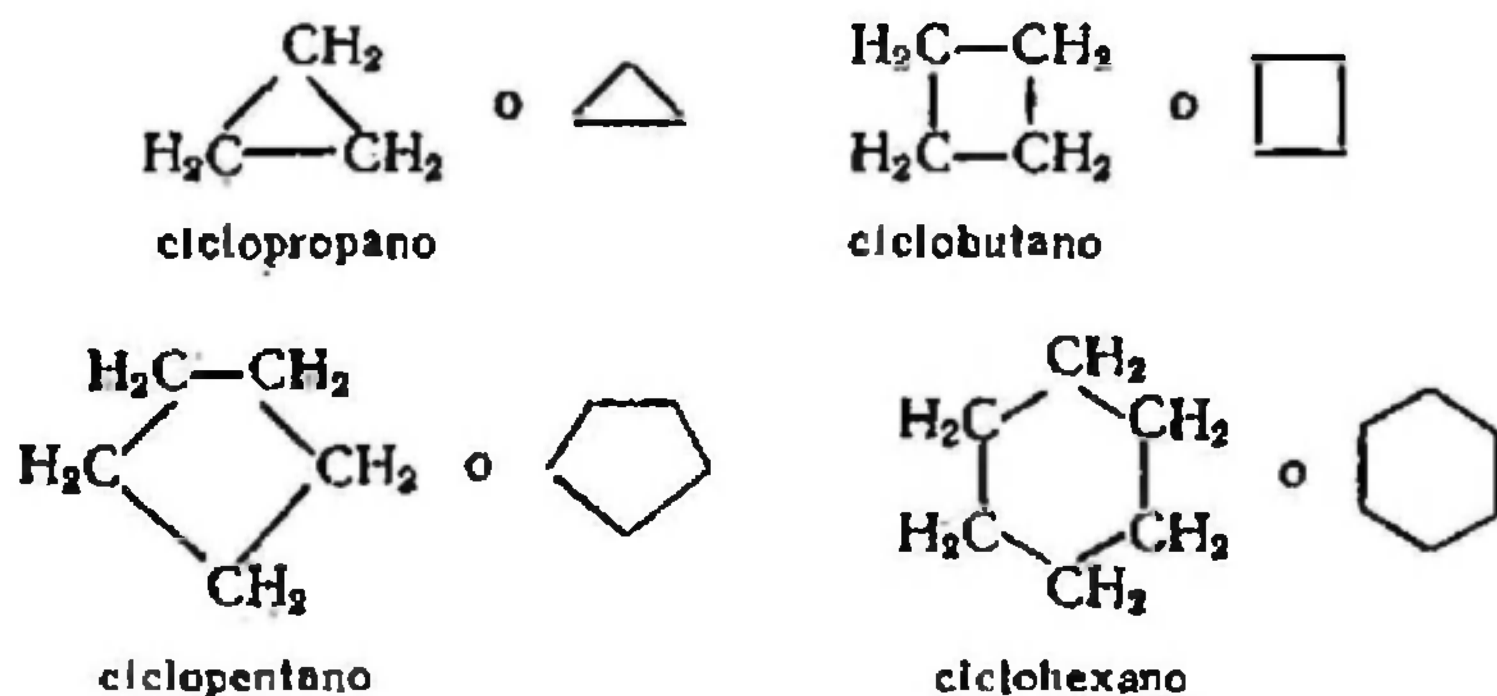
Cicloalcanos

Los cicloalcanos son aquellos compuestos que tienen cadenas cerradas (del griego *kuklos*, círculo).

Las moléculas de los cicloalcanos no sustituidos (cicloparafinas), están compuestas por grupos CH_2 cerrados en cadenas; de acuerdo con la denominación de este grupo reciben algunas veces el nombre de *hidrocarburos polimetilénicos.*

§ 22. **Estructura de los cicloalcanos. Nomenclatura. Isomería. Estado natural.** *Estructura, nomenclatura.* Como en las moléculas de los alcanos, los átomos de carbono en las moléculas de los cicloalcanos están enlazados entre sí por eneaces σ (hibridación sp^3).

La fórmula general de la serie homóloga de las cicloparafinas es $(CH_2)_n$ o C_nH_{2n}. De esta forma, la molécula de cicloparafina contiene dos átomos de hidrógeno menos que las parafinas con el mismo número de átomos de carbono. El nombre de las cicloparafinas se forma por la adición del prefijo **ciclo** al nombre de la parafina correspondiente. A menudo para la escritura se utilizan fórmulas convencionales, en las que están omitidos los símbolos de los elementos, por ejemplo:



ciclopropano ciclobutano

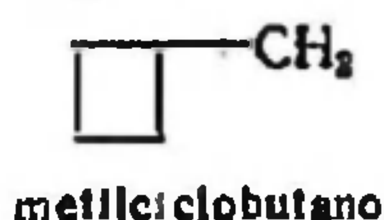
ciclopentano ciclohexano

Isomería. La isomería de cadena de las cicloparafinas puede estar condicionada por el tamaño del ciclo, la estructura de las cadenas laterales y su posición. Las fórmulas que a continuación

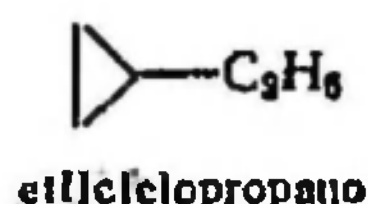
exponemos de los cinco isómeros que tienen una composición C_6H_{10} ilustran lo anteriormente expresado:



ciclopentano



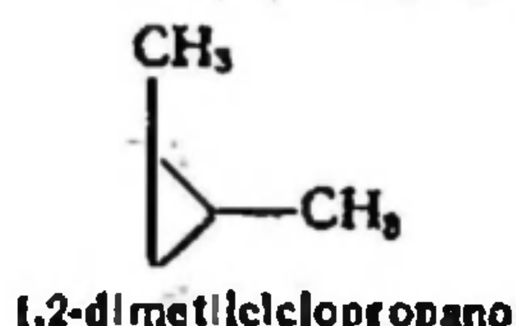
metilciclobutano



etilciclopropano



1,1-dimetilciclopropano



1,2-dimetilciclopropano

En las cicloparafinas encontramos también la isomería espacial (véase más abajo § 26).

Las cicloparafinas fueron estudiadas por muchos científicos rusos. Los más conocidos en esta esfera los trabajos de V. V. Markóvnikov, G. G. Gustavsón, N. M. Kízhner, N. D. Zelinski, S. S. Namiótkin, B. A. Kazanski y A. F. Platé.

Estado natural. Los cicloalcanos están propagados en la Naturaleza, ellos son los componentes más importantes de algunos petróleos (de Bakú y de Ucrania Occidental). Los primeros cicloalcanos fueron detectados en el petróleo por V. V. Markóvnikov, quien los nombró *naftenos*. Por consiguiente, quedó establecido que los compuestos más difundidos en la Naturaleza eran los de cinco y seis miembros en los ciclos, o sea, el ciclopentano, el ciclohexano y sus derivados.

Las cicloparafinas se encuentran también en los aceites volátiles de las plantas. El esqueleto carbonado del homólogo del ciclohexano, 1-metilo-4-isopropilciclohexano se halla en la base de muchos *terpenos*, que son importantes compuestos naturales, que serán estudiados aparte.

§ 23. Métodos de obtención. El método común de obtención de las cicloparafinas es la acción de los metales sobre los derivados dihalogenados de las parafinas. De esta forma, del 1,3-dibromopropano, si hacemos actuar sobre él cinc, podemos obtener el ciclopropano (síntesis de G. G. Gustavsón):



Del 1,4-dibromobutano, podemos de la misma manera obtener el ciclobutano. Para estas reacciones se utiliza también el sodio metálico.

Con frecuencia las reacciones de cierre del ciclo conducen no a las correspondientes cicloparafinas, sino a sus derivados; con estas reacciones nos encontraremos en su debido momento.

Los compuestos de la serie del ciclohexano se obtienen con más frecuencia por la hidrogenación de los compuestos de la serie

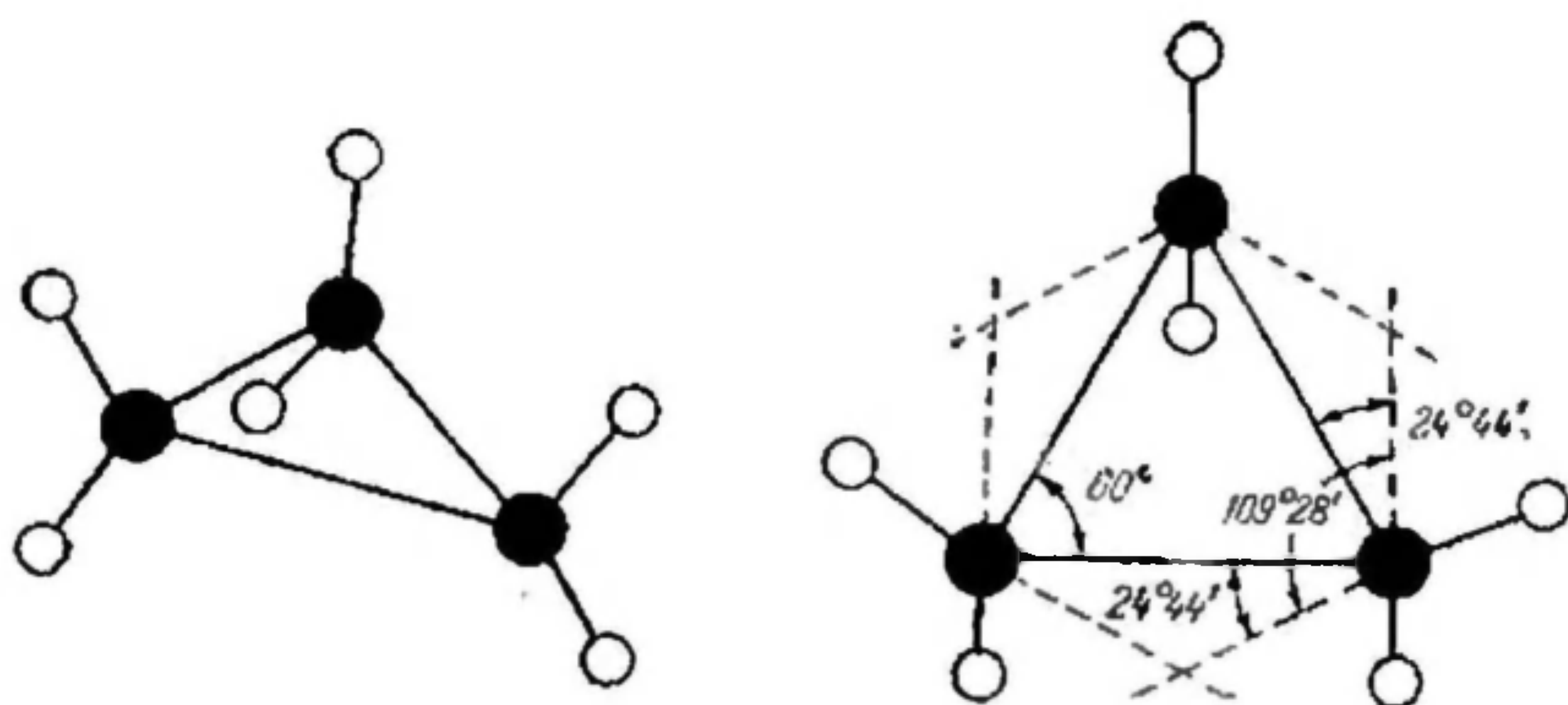
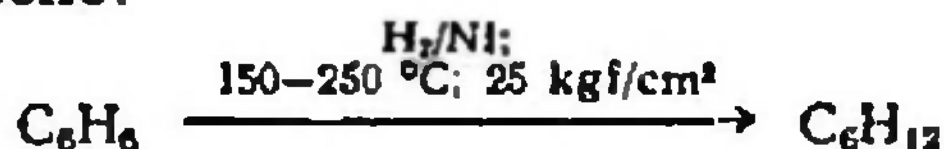


Fig. 20. Ciclopropano.

del benceno que son más accesibles. Un ejemplo importante de esta reacción es la obtención en la industria del ciclohexano puro, partiendo del benceno:



$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2/Ni;\ 150-250\ ^\circ C;\ 25\ kgf/cm^2} C_6H_{12}$$

§ **24. Estabilidad de los ciclos.** Al estudiar detalladamente las cicloparafinas, fue determinado que sus propiedades químicas dependen ante todo del tamaño del ciclo. Es aquí donde con frecuencia se diferencian los compuestos con ciclos pequeños (C_3—C_4), con ciclos normales (C_5—C_7), con ciclos medianos (C_8—C_{11}) y con ciclos grandes (C_{12} y en adelante), nombrados también *macrocíclicos*. Una particularidad de los ciclos pequeños es que su estabilidad es menor en comparación con las de otros compuestos cíclicos. El contenido elevado de energía en los ciclos pequeños se refleja, en particular, en el calor de combustión, el que en el cálculo para un grupo de CH_2, tiene diferentes significados (en kJ/mol) para distintos ciclos:

Ciclopropano	695	Ciclohexano	657
Ciclobutano	686	Macrociclos	657—660
Ciclopentano	661		

La reserva de energía en los compuestos acíclicos calculada para un grupo CH_2 es de 660 kJ/mol.

El primer intento de enlazar la estabilidad de los ciclos con las particularidades de sus estructuras, pertenece a A. Baeyer (1835—1917). Como fundamento de la teoría de la tensión propuesta por él en 1885, Baeyer puso el modelo tetraédrico del átomo de carbono, suponiendo que cualquier inclinación en las valencias de suposición normal (bajo un ángulo de 109° 28′), crea en la molécula una *tensión* que disminuye su estabilidad. Según Baeyer, el ciclo se representa por un polígono plano regular. El más simple compuesto cíclico, el ciclopropano, puede ser representado en forma de un triángulo equilátero con ángulos de 60° (fig. 20). La inclinación de la valencia de su posición normal calculada para

un enlace (introducida por Baeyer la medida de tensión α) para ciclos de tres miembros es igual a:

$$\alpha = \frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44'$$

En el caso común para el ciclo de n eslabones, esta inclinación puede calcularse por la fórmula

$$\alpha = 109°28' - \frac{180°(n-2)}{n}$$

donde $[180°(n-2)]/n$ es el ángulo interior de un polígono regular con un número de lados igual a n.

Baeyer suponía que los ciclos tienen una estructura plana, o sea que todos los átomos de carbono se encuentran en un plano. Posteriormente veremos que en la realidad esto no sucede así. Para los ciclos planos C_3—C_8 de los ángulos de inclinación calculados tienen los siguientes valores: el ciclopropano tiene 24° 44′; el ciclobutano, 9° 44′; el ciclopentano, 0° 44′; el ciclohexano, 5° 16′; el cicloheptano, 9° 33′ y el ciclooctano, 12° 46′. En estas cifras se refleja correctamente el aumento sucesivo de la estabilidad (o sea, la disminución de la tensión) del ciclo de tres miembros hasta el de cinco miembros. Sin embargo más adelante la hipótesis de Baeyer, deja de responder a los hechos: el ciclo de seis miembros es más estable que el de cinco miembros, no se observa aumento de tensión tampoco en los macrociclos.

En la actualidad está determinado que son planos sólo los ciclos de tres miembros (tres puntos siempre están en un plano), y que la tensión angular es sólo uno de los factores que es necesario considerar al estudiar la estabilidad de los ciclos. La segunda causa esencial de la tensión, es la *tensión de eclipsis* que está unida al estado de conformación de las moléculas.

El ciclopropano tiene una conformación eclipsada, es decir, tres pares de H—H, que en acción conjunta hacen su aporte a la elevación de la energía interior de este ciclo.

El ciclobutano y el ciclopentano tienen la posibilidad de disminuir un poco las interacciones H—H pares desventajosas, mediante la eliminación de uno de los carbonos del plano del ciclo. De esta manera por ejemplo, para el ciclopentano la forma más estable es la "combada" I. La especial estabilidad del ciclohexano está relacionada con la llamada "forma de silla" II, que no tiene tensión angular, ni tensión de eclipsis:



Los ciclos con un mayor número de eslabones tampoco son planos, con los ángulos del enlace tetraédricos inviolables, pero con un número de eslabones de 8—11 (ciclos medianos), en éstos surge una tensión debida al demasiado denso empaquetamiento de los átomos, que provoca una interaccion no por la cadena de los enlaces químicos, sino directamente a través del ciclo.

§ 25. **Propiedades físicas y químicas de los cicloalcanos.** Las propiedades físicas de las cicloparafinas están dadas en la tabla 5. Los primeros dos miembros de esta serie son gases, de C_5 a C_{10} son líquidos, y los superiores son sustancias sólidas. Las temperaturas de ebullición y de fusión de las cicloparafinas, al igual que sus densidades son algo mayores que las de las parafinas con igual número de átomos de carbono. Al igual que las parafinas, las cicloparafinas son prácticamente insolubles en el agua.

Tabla 5. **Propiedades físicas de algunas cicloparafinas**

Nombre	Fórmula	Temp. de fusión, °C	Temp. de ebullición, °C	Densidad relativa, d_4^{20}
Ciclopropano	C_3H_6	−127,7	−33,3	0,689 (a 40 °C)
Ciclobutano	C_4H_8	−90,2	+12,9	0,703
Ciclopentano	C_5H_{10}	−93,8	49,3	0,745
Ciclohexano	C_6H_{12}	+6,5	80,7	0,779
Ciclononano	C_9H_{18}	11	178	0,850
Ciclotriacontano	$C_{30}H_{60}$	56	—	0,854

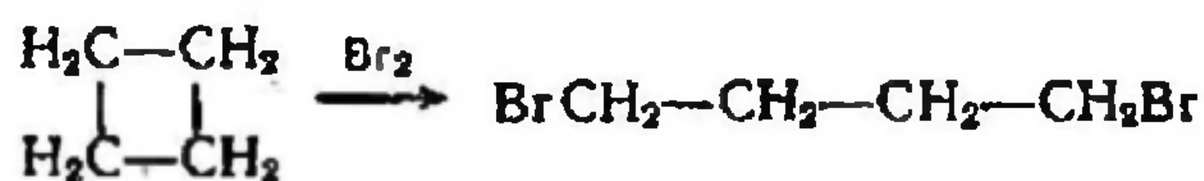
Por su carácter químico, los ciclos pequeños se inclinan hacia las reacciones de adición, como resultado de los cuales se produce una ruptura del ciclo y se forman las parafinas y sus derivados, por lo que éstos hacen recordar a los compuestos no saturados. Los ciclos con mayor número de eslabones se inclinan más hacia las reacciones de sustitución, haciendo recordar a las parafinas.

Acción de los halógenos. El ciclopropano y sus derivados con facilidad se unen al bromo con ruptura del ciclo, formando el derivado 1,3-dibromado de las parafinas:



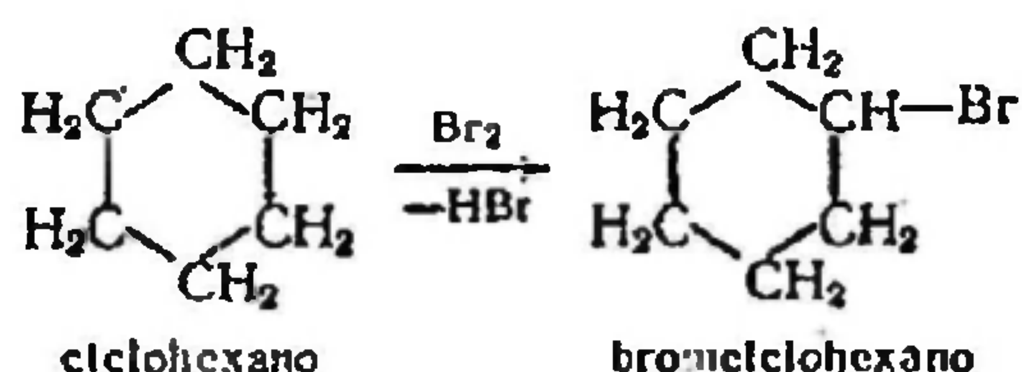
La reacción se hace más difícil que con el propileno.

Una mayor estabilidad del ciclobutano en comparación con el ciclopropano se demuestra en que éste se adiciona al bromo con más dificultad, sólo a altas temperaturas, dando origen al 1-4-dibromobutano:

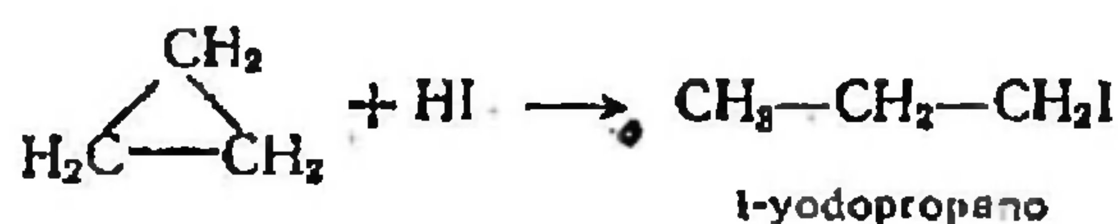


Al actuar los halógenos sobre el ciclopentano, el ciclohexano y los cicloalcanos superiores no se produce ruptura del anillo, sino

se verifica una reacción de sustitución de los átomos de hidrógeno por los del halógeno:

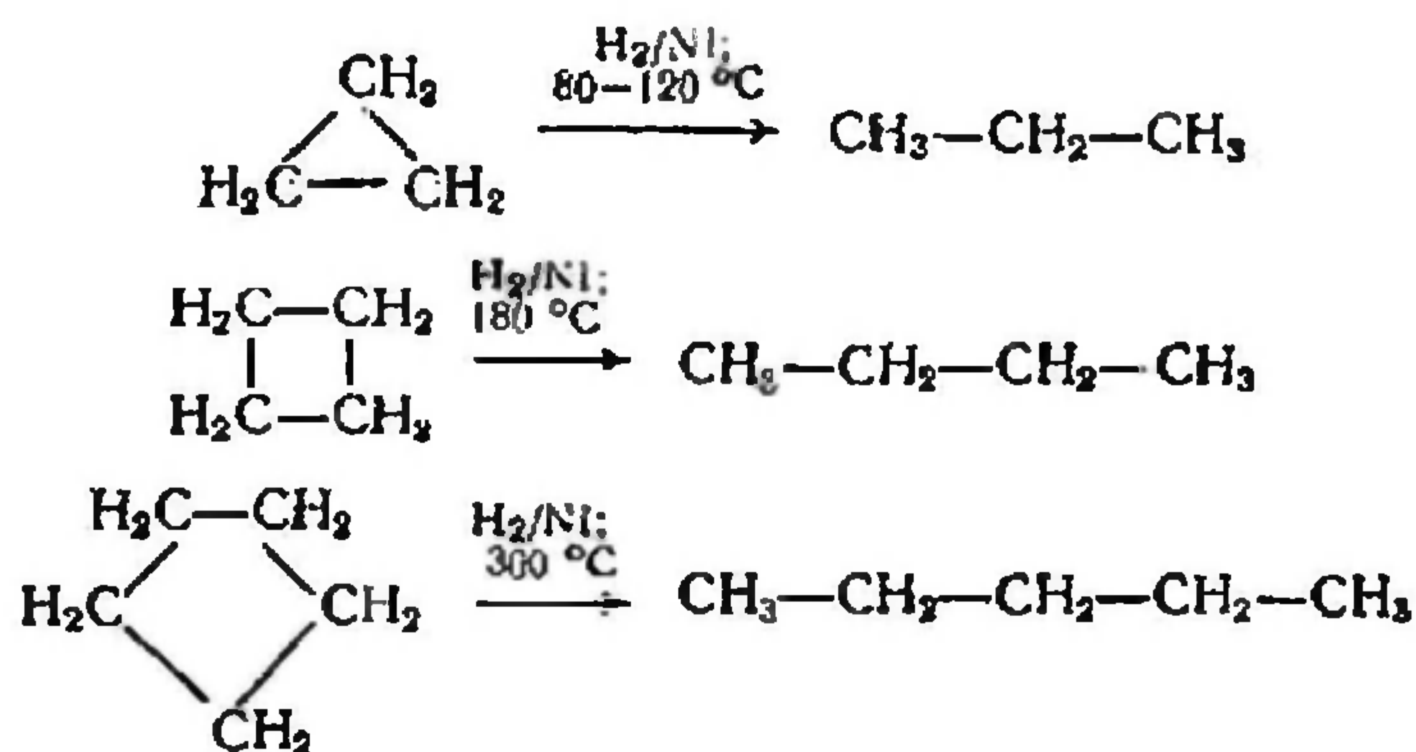


Acción de los halogenuros de hidrógeno. El ciclopropano y sus derivados alquílicos adicionan fácilmente el yoduro de hidrógeno, produciéndose la ruptura del anillo y la formación del yoduro de alquilo:

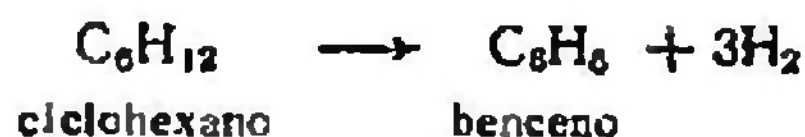


Con el ciclobutano esta reacción transcurre con mayor dificultad, con el calentamiento. El ciclopentano y los ciclos superiores no adicionan los halogenuros de hidrógeno.

La *acción del hidrógeno* ilustra bien el aumento gradual de la estabilidad de los ciclos, desde el de tres miembros hasta el de seis miembros: para que se produzca la ruptura de los anillos bajo la acción del hidrógeno sobre un catalizador de níquel, se requiere una temperatura aún más alta:



El anillo de ciclohexano en estas condiciones no sufre ruptura. En lugar de esto se produce la *deshidrogenación* (desprendimiento del hidrógeno) con la formación del benceno:



Oxidación. El ciclopropano y sus derivados se oxidan lentamente a temperatura normal con una solución de permanganato de potasio, en un medio neutro o alcalino. Al calentarlos o al actuar oxidantes más fuertes, se oxidan también otras cicloparafinas. Se produce la ruptura del ciclo y la formación de los ácidos dibá-

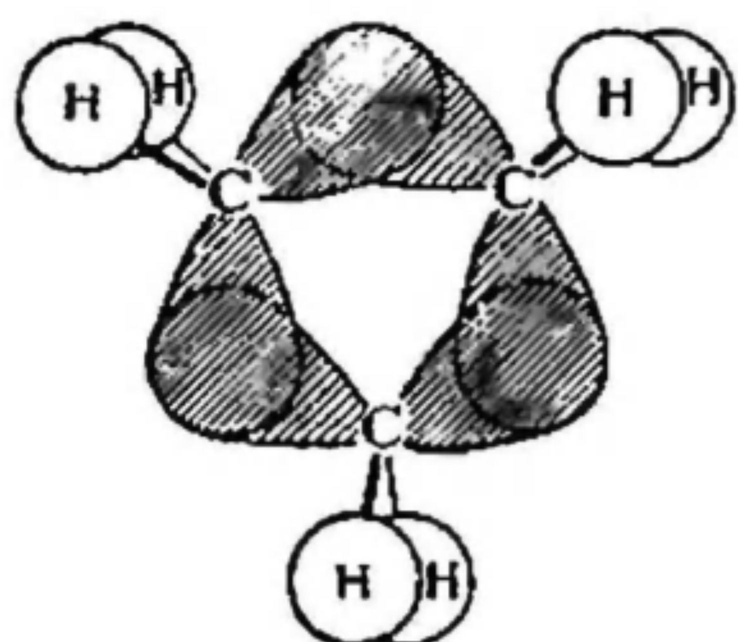
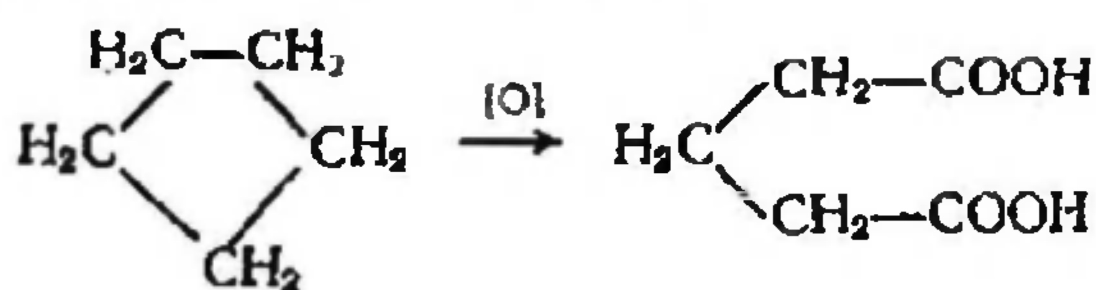
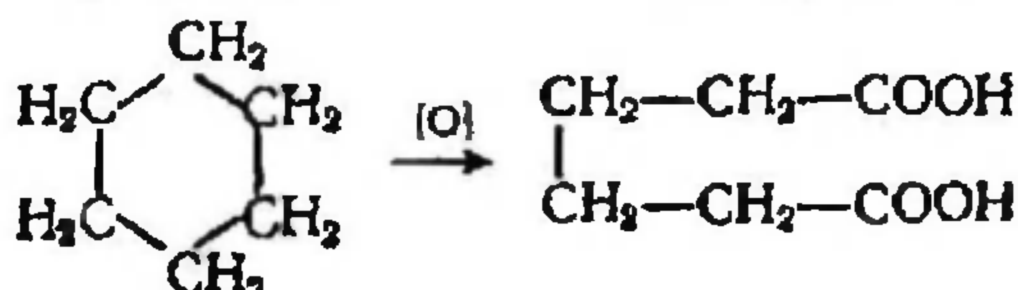


Fig. 21. «Enlaces en forma de plátanos» del ciclopropano

sicos con el mismo número de átomos de carbono en la molécula:



ciclopentano ácido glutárico



ciclohexano ácido adípico

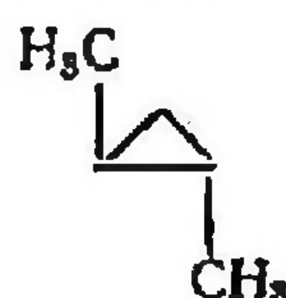
Nitración. En las cicloparafinas que tienen ciclos de cinco y seis miembros, la nitración se realiza en las mismas condiciones que en las parafinas. La importancia práctica la tiene el nitrociclohexano, del cual se puede obtener la caprolactama que es la materia prima para la producción de la fibra sintética de caprón.

La representación moderna del comportamiento químico peculiar del ciclopropano y del ciclobutano en la serie homóloga de los cicloalcanos, se explica por el carácter especial de los enlaces en las moléculas de estos compuestos. En la molécula del ciclopropano los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno se diferencian de los comunes enlaces σ de los compuestos acíclicos. De esta manera, la longitud del enlace carbono-carbono es igual a 0,1526 nm (en lugar de 0,154 nm en las parafinas). El ángulo del enlace no está inclinado hasta los ángulos del triángulo rectángulo, o sea, hasta los 60°. La mayor densidad electrónica de los enlaces está situada no en la línea que une el centro de los átomos, sino por el lado externo del triángulo (forma encorvada — forma de "plátano", fig. 21).

§ 26. **Isomería geométrica de los ciclos sustituidos.** La isomería geométrica o estereoisomería se revela en la existencia de sustancias, que tienen igual fórmula estructural, pero que se diferencian por la disposición de los átomos en el espacio. El estado de conformación señalado para el etano y otras parafinas es un ejemplo de isomería geométrica, aunque separadas configuraciones, fácilmente se transforman unas en otras. Existen estereoisómeros estables. En particular, ellos son conocidos también en la serie de las cicloparafinas. Aquí este fenómeno está condicionado por variadas situaciones en el espacio de las cadenas laterales en relación al anillo. Semejante tipo de estereoisomería es nombrado *geométrica* o *isomería cis-trans.* Como un ejemplo puede servir el 1,2-dimetilciclopropano, los grupos metilos del cual pueden encontrarse en uno o en distintos lados del plano del anillo:



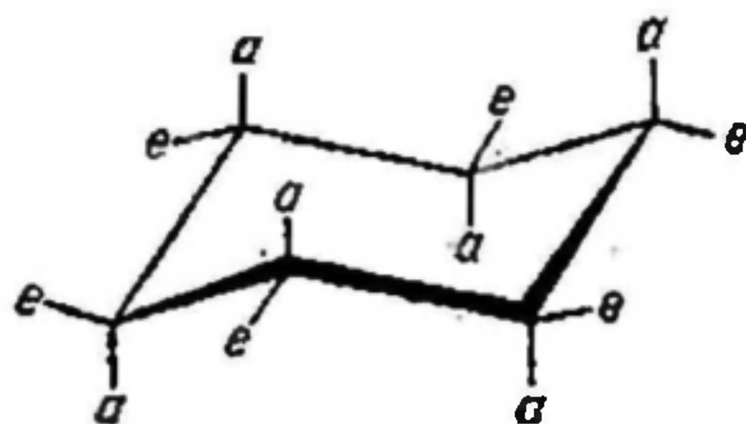
Isómero *cis*



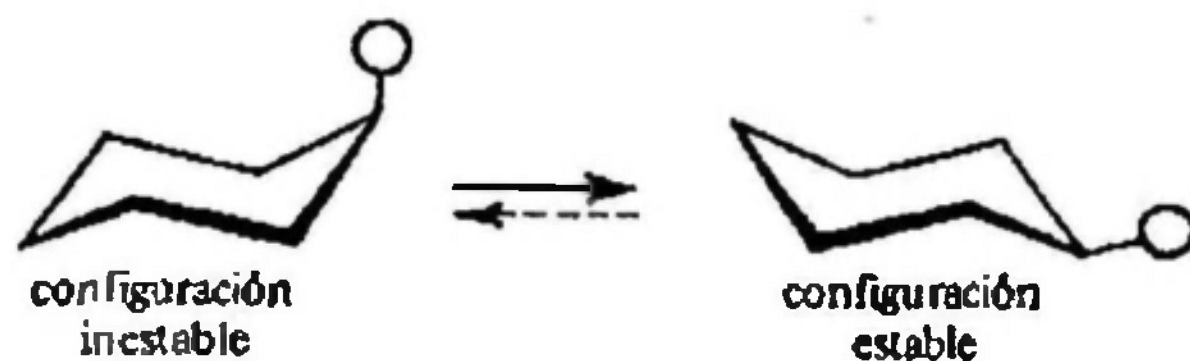
Isómero *trans*

En los compuestos cíclicos la rotación libre alrededor del enlace carbono-carbono del anillo, falta. Los isómeros *cis-trans* no pasan de unos a otros fácilmente, para eso es necesaria la ruptura de los enlaces del anillo. Los isómeros *cis-trans* presentan diferentes propiedades físicas y químicas.

La estereoisomería es aún más compleja en los ciclos que no son planos. Así, por ejemplo, para el ciclohexano, los enlaces de sus átomos de carbono, fuera del ciclo, se dividen en dos tipos. los axiales (*a*), dirigidos perpendicularmente hacia el anillo, y los *ecuatoriales* (*e*) dirigidos por la periferia del anillo:



La posición ecuatorial del sustituyente es más ventajosa que la axial, por esto todos los ciclohexanos monosustituidos tienen sustituyentes en la posición ecuatorial. La forma axial que puede representarse como resultado de un cambio de configuración (la así nombrada *inversión*) del anillo, tiene una gran reserva de energía, por esto su existencia es menos probable.



§ 27. Distintos representantes. El *ciclopentano* está contenido en el petróleo. Se utiliza como aditivo al combustible para motores, para elevar la calidad de este último y también en diferentes síntesis.

En el petróleo se encuentran también derivados carboxílicos del ciclopentano: el *ácido ciclopentanocarboxílico y sus homólogos*, que se nombran *ácidos nafténicos*. En la purificación de los productos del petróleo con álcalis se forman sales sódicas de estos ácidos con poderes detergentes (*jabón de nafta*).

El *ciclohexano* se encuentra en el petróleo, puede ser obtenido también por hidrogenación del benceno sobre catalizadores de níquel o platino.

La pureza del ciclohexano producido mediante este método alcanza un 99,99% y más. Se utiliza el ciclohexano generalmente para la síntesis del ácido adípico (véase § 101) y de la caprolactama, que son semiproductos para la producción de fibras sintéticas de nylon y caprón (véase § 188). Los derivados del ciclohexano más importantes son el alcohol *ciclohexanol* y la cetona *ciclohexanona*.

CAPÍTULO 4

Alquenos

Los *alquenos* es nombre de los hidrocarburos no saturados que contienen en la molécula un enlace doble. El representante más simple de estos hidrocarburos es el *etileno* C_2H_4, por lo cual los compuestos de esta serie también reciben el nombre de hidrocarburos de la serie del etileno. A menudo se utiliza para éstos el nombre de *olefinas*.

El nombre "olefinas" proviene del nombre latino del etileno *gas olefiant*, gas olefiante. Este nombre le fue dado al etileno en el siglo XVIII por los químicos holandeses, por su poder de formar con el cloro una sustancia líquida oleaginosa, el cloruro de etileno $C_2H_4Cl_2$.

Son homólogos del etileno: el propileno C_3H_6, el butileno C_4H_8, el penteno C_5H_{10}, el hexeno C_6H_{12} y otros.

La serie homóloga de los hidrocarburos etilénicos tiene una fórmula general C_nH_{2n}, o sea la misma que la serie de las cicloparafinas. De esta manera, las olefinas y las cicloparafinas son isómeros que pertenecen a diferentes series homólogas.

§ 28. Estructura de los alquenos. La característica particular de la estructura de los alquenos es la existencia en la molécula de *un doble* enlace carbono-carbono $>C{=}C<$.

El doble enlace se forma con la ayuda de *dos pares de electrones generalizados* (*enlace de cuatro electrones*). Los átomos de carbono unidos por el doble enlace se encuentran en estado de hibridación sp^2, cada uno de ellos forma *tres* enlaces σ, que descansan en un plano bajo un ángulo de 120°. Los orbitales de electrones *p* no híbridos están dispuestos perpendicularmente al plano de los enlaces σ y paralelos uno a otro y a causa de la superposición "lateral" forman el segundo enlace, llamado enlace π (los electrones se nombran electrones π). La nube electrónica de los enlaces π, en parte está situada *sobre* el plano y en parte *bajo* el plano, en el cual descansan los átomos. De esta manera dos pares de electrones forman enlaces σ y π diferentes por su naturaleza, geometría y estabilidad. El doble enlace es una combinación de los enlaces σ y π (enlace $\sigma+\pi$). La superposición lateral de los

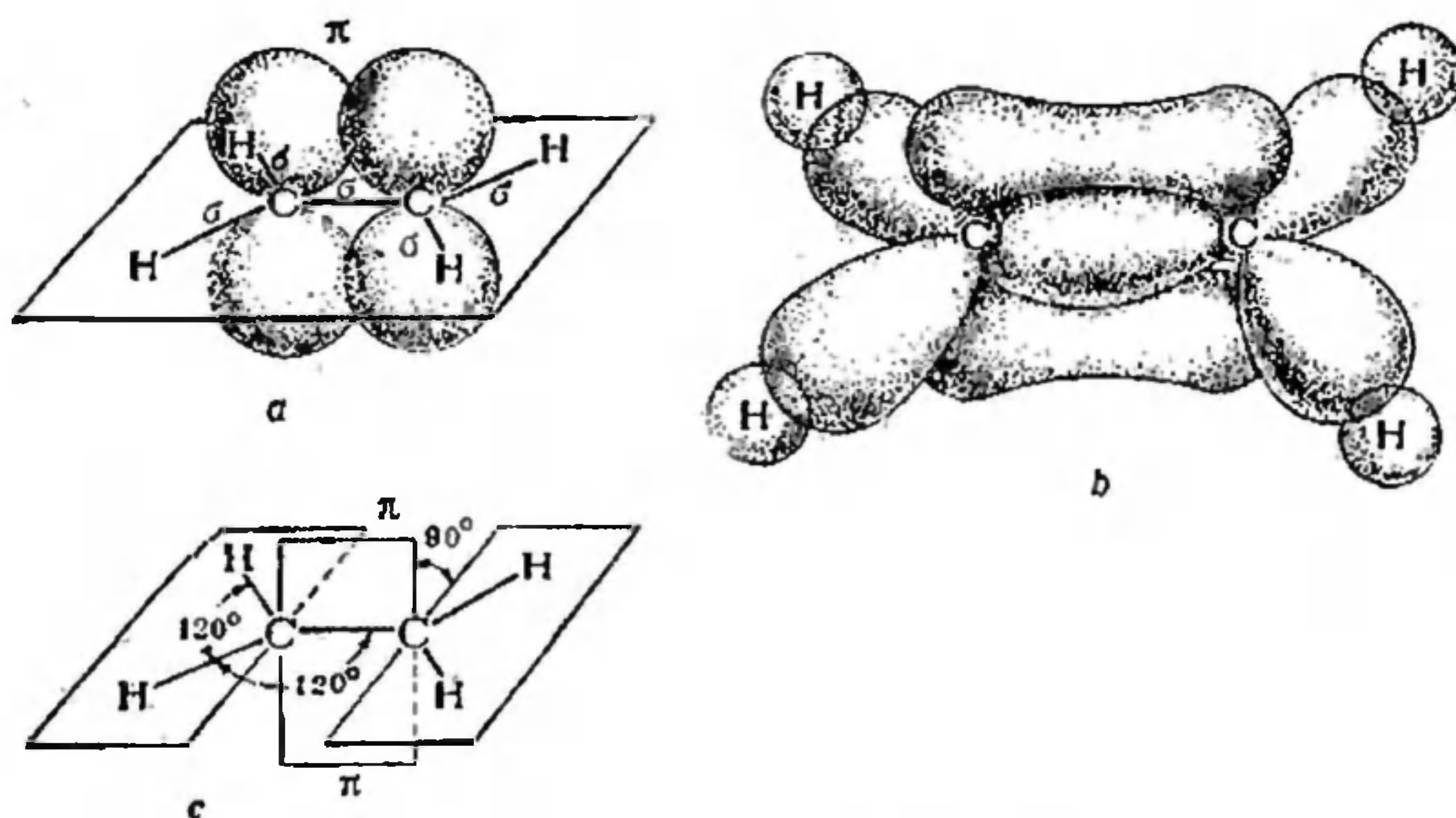


Fig. 22. Estructura del etileno en diferentes representaciones:
a—enlaces σ nubes *p*—electrónicas; *b*—enlaces σ y enlace π; *c*—geometría de la molécula.

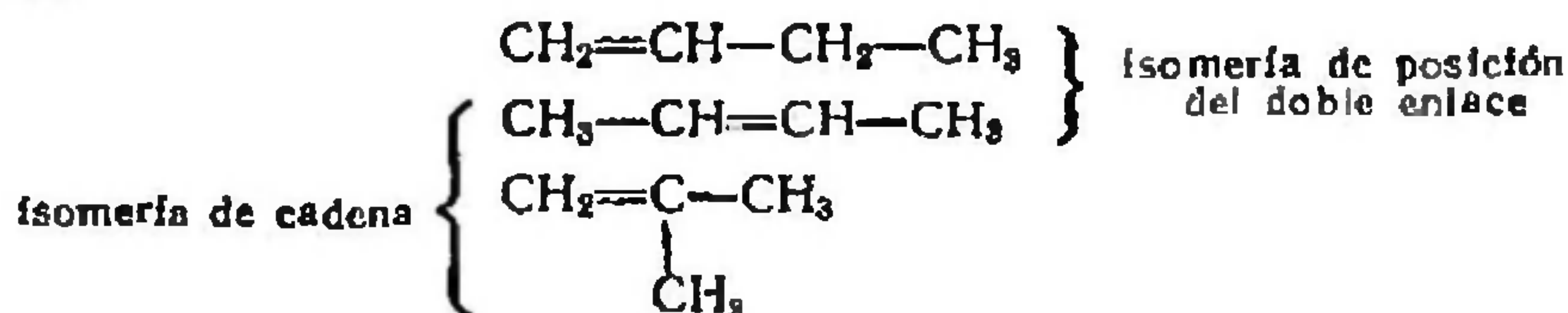
orbitales *p* no híbridos que forman enlaces π, acerca los átomos de carbono y la distancia entre éstos se hace más corta, o sea, la longitud del doble enlace C=C es de 0,133 nm (la longitud del enlace simple C—C es de 0,154 nm). El esquema de la distribución de los átomos y de los enlaces en la molécula del etileno está mostrado en la fig. 22. Acerca de cómo influye la naturaleza del doble enlace sobre las propiedades de los alquenos se escribe al estudiar sus propiedades químicas (véase § 31).

Sin tener en cuenta la buena correspondencia con los datos experimentales, la idea de que el doble enlace consta de dos enlaces distintos (σ y π) es aún una hipótesis. Demostraciones directas de la perfección de este modelo no existen. Más aún, el conocido científico norteamericano L. Pauling, propuso para la descripción de las propiedades utilizar otro modelo. En este modelo se acepta que el doble enlace surge mediante *dos enlaces iguales* (nombrados "enlaces τ") o, por la forma curva, de "plátano"). Poniendo este modelo como base de sus cálculos, Pauling supo descubrir las propiedades del doble enlace tan bien como puede hacerse con la ayuda del modelo σ — π.

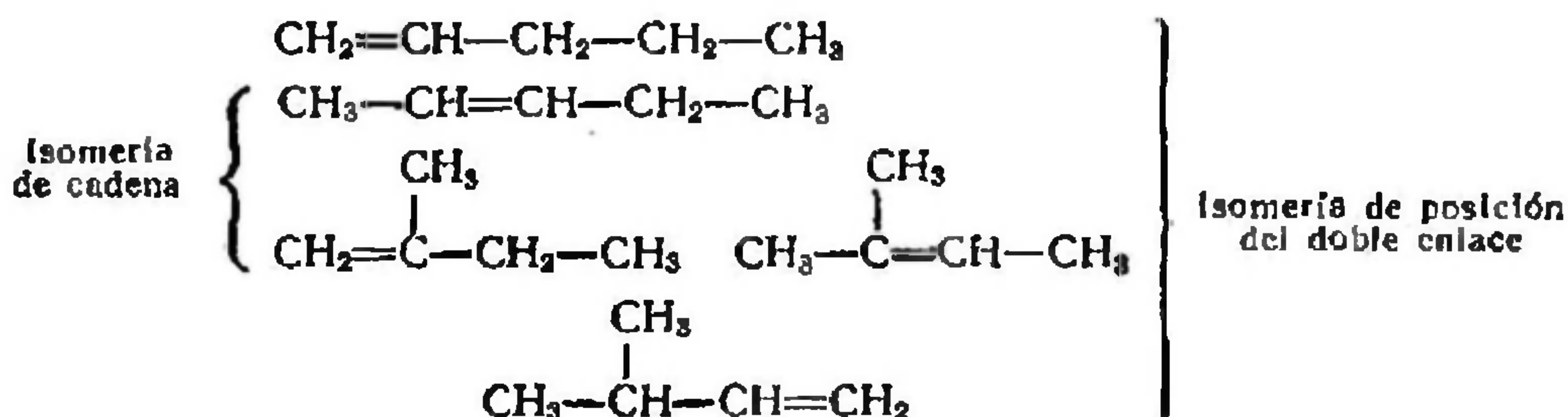
En relación a lo dicho quisiéramos recordar las magníficas palabras de A. M. Bútlerov: "Los hechos, no explicados con las teorías existentes, son los más valiosos para la ciencia; de su elaboración, principalmente, se debe esperar el desarrollo de la ciencia en un cercano futuro".

§ 29. Isomería y nomenclatura de los alquenos. *La isomería de cadena.* Los isómeros estructurales de los alquenos pueden diferenciarse por sus cadenas carbonadas ramificadas (isomería de cadena) y por la posición del doble enlace (isomería de posición). El primero de los hidrocarburos etilénicos para el cual pueden existir isómeros, tiene cuatro átomos de carbono. El nombre trivial

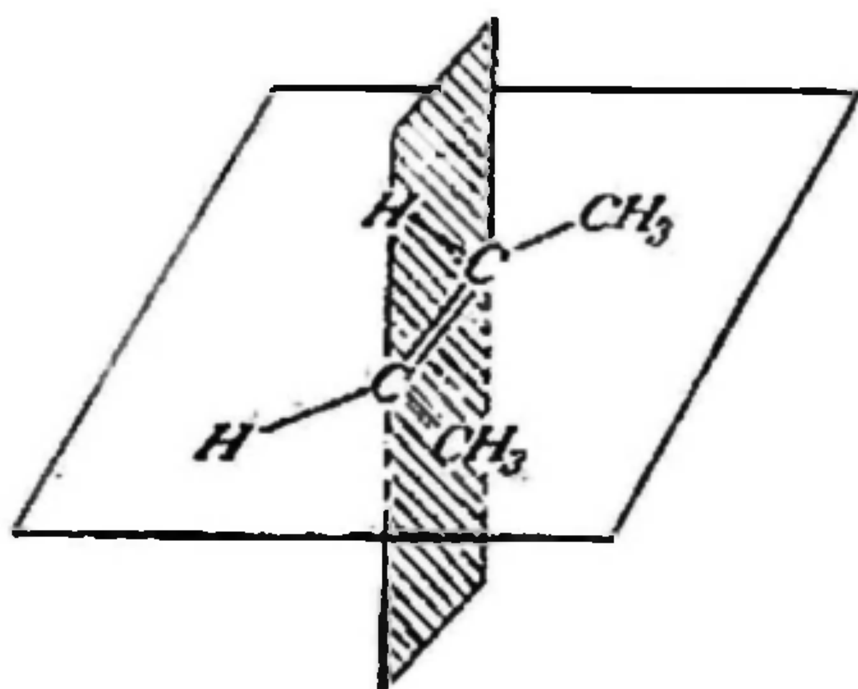
de este hidrocarburo es *butileno* C_4H_8. Para él son conocidos tres isómeros:



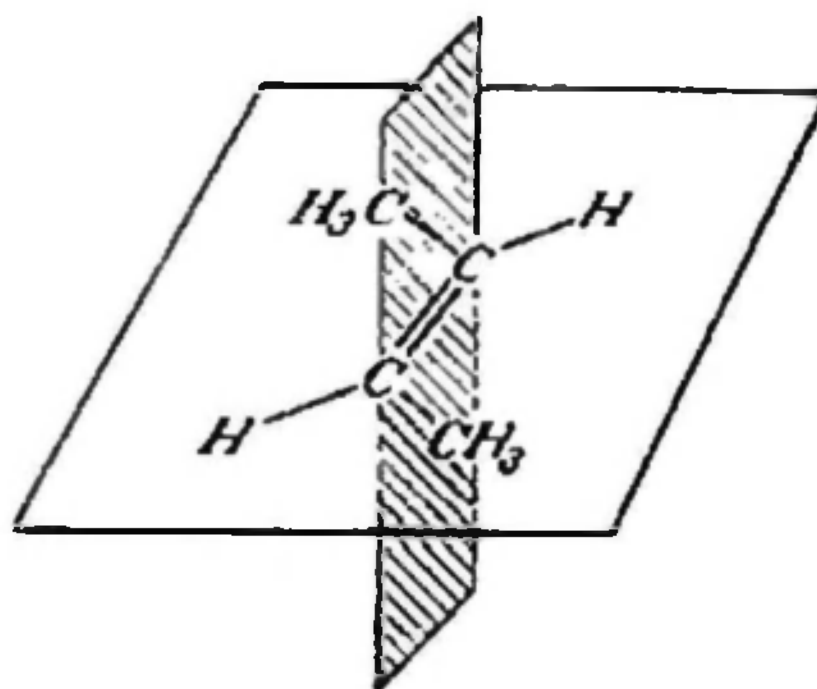
El hidrocarburo penteno C_5H_{10} tiene cinco isómeros:



Isomería cis-trans de las olefinas. Para los compuestos etilénicos puede haber otro tipo más de isomería, la *isomería geométrica*, que depende de la posición de los sustituyentes con relación al plano del doble enlace. Esta isomería se observa en aquellos casos en que cada uno de los átomos de carbono está unido por doble enlace, perdiendo las otras dos restantes unidades de valencia en enlaces con dos sustituyentes *diferentes*. La posición de estos sustituyentes por un lado del plano del doble enlace, produce un *isómero cis* y por los diferentes lados produce un *isómero trans*, por ejemplo:



isómero *cis*
(punto de fusión, -139,3 °C)
(punto de ebullición, +3,70 °C)



isómero *trans*
(punto de fusión, -105,8 °C)
(punto de ebullición, +0,96 °C)

La transformación mutua de estos isómeros requiere la rotación alrededor del enlace doble carbono-carbono, es decir, se necesita alterar la sobreposición de los orbitales p y romper el enlace π. Para esto es necesario consumir más de 250 kJ/mol de energía. Este tipo de barrera energética dificulta la rotación y determina la existencia de los isómeros *cis-trans*.

Como norma, los isómeros-*trans* son más estables, poseen una temperatura de fusión más alta. Al calentar los isómeros *cis-trans* pueden pasar uno en otro: se establece entre éstos un equilibrio. Las peculiaridades características de este tipo de isomería geométrica serán estudiadas detalladamente en el ejemplo de los ácidos carboxílicos no saturados, el ácido fumárico y el ácido maleico.

Nomenclatura. Los nombres triviales de las olefinas se caracterizan por terminar en -ileno: etileno, propileno, butileno, etc.

La nomenclatura derivada estudia los hidrocarburos etilénicos como derivados del etileno que contienen en lugar de átomos de hidrógenos radicales hidrocarbúricos. En caso de necesidad se precisa la posición de los radicales de los diferentes átomos de la agrupación etilénica, designándolos con las letras griegas α y β. Por ejemplo:

I. $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ . . . . . etiletileno

II. $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ . . . . . dimetiletileno *simétrico* o α, β-dimetiletileno

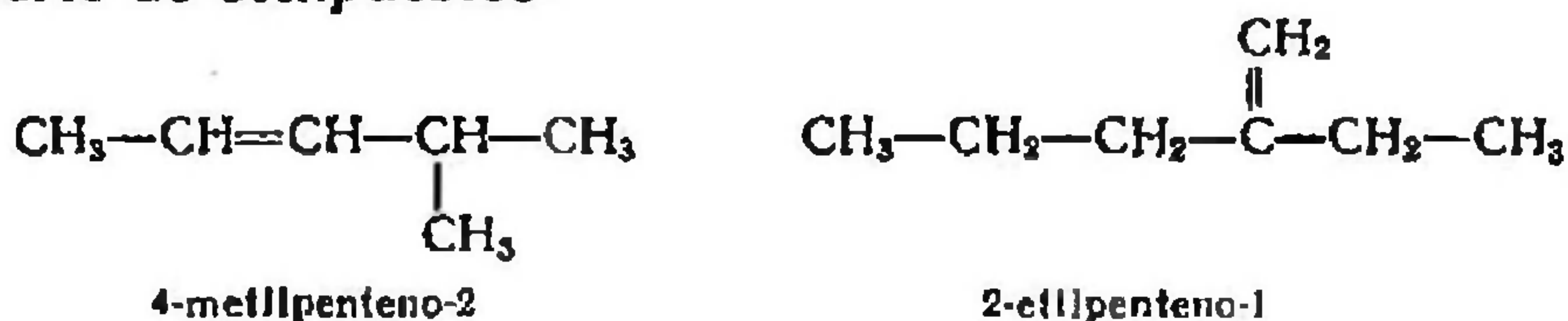
III. $CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$ . . . . dimetiletileno *asimétrico* o α, β-dimetiletileno

IV. $CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ . . . isobutiletileno

Según las reglas modernas internacionales los nombres de los alquenos se forman al igual que los de los alcanos, pero la terminación **ano** se cambia por la terminación **eno**, de donde proviene el nombre general *alquenos*.

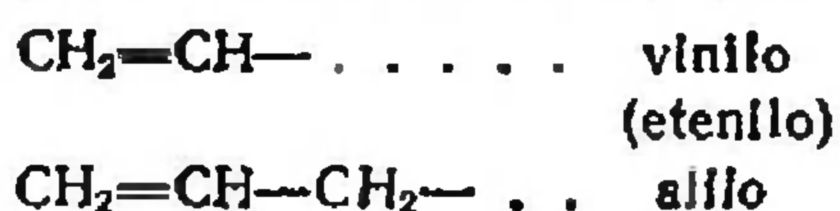
La posición del doble enlace se indica con una cifra, que corresponde al átomo de carbono del cual parte el doble enlace. En calidad de cadena principal, se toma la cadena que contiene el doble enlace aunque ésta no resulte ser la más larga. La numeración se realiza de forma tal, que el átomo de carbono de donde proviene el doble enlace reciba el número menor.

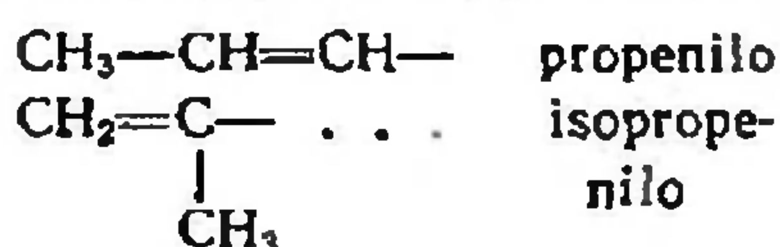
Las estructuras I—IV expuestas anteriormente, reciben por ests nomenclatura los siguientes nombres: I, buteno-1; II, buteno-2; III, 2-metilpropeno-1, y IV, 4-metilpenteno-1. A modo de ejemplo del empleo de esta nomenclatura se puede mostrar aún una serie de compuestos:



La denominación general de los radicales que se forman de los alquenos, es *alquenilos*. Tomemos como ejemplo el nombre de

algunos de los radicales que se encuentran con mayor frecuencia:



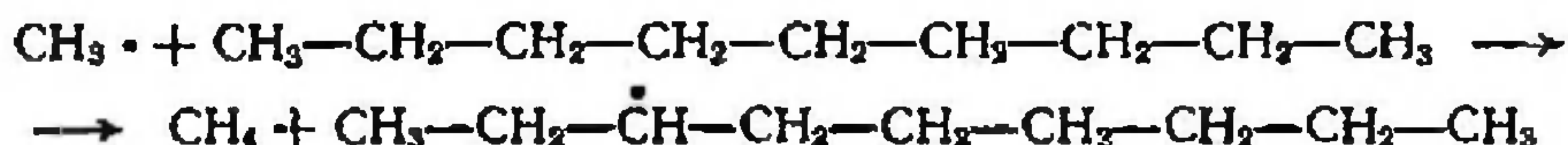


§ 30. **Métodos de obtención de los alquenos.** A diferencia de las parafinas, las olefinas se encuentran rara vez en la Naturaleza. Las olefinas inferiores pueden entrar en pequeñas cantidades en la composición del gas de petróleo, y las superiores, en la composición de algunos petróleos (petróleo canadiense). El suministrador industrial más importante de las olefinas, es la industria de elaboración de petróleo. Grandes cantidades de olefinas se forman *en el craqueo y en la pirólisis del petróleo*. Los gases de craqueo que se obtienen en una proporción de hasta el 25% de la materia prima craqueada, son ricos en olefinas inferiores gaseosas C_2—C_4. Las gasolinas de craqueo contienen muchas olefinas líquidas.

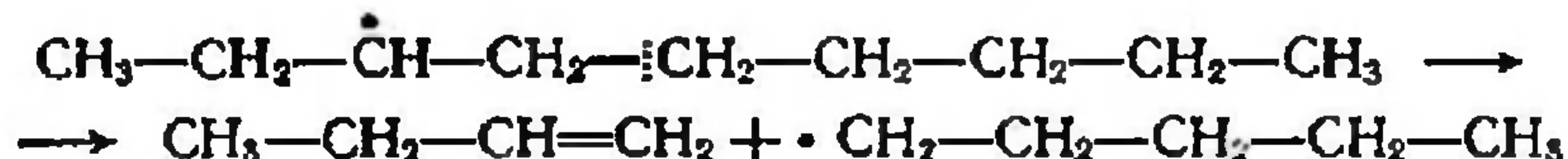
Los alcanos superiores se someten a la descomposición bajo el efecto de altas temperaturas (400—700 °C). Como ha sido señalado ya (§ 19), la reacción homolítica de descomposición transcurre formando radicales libres:



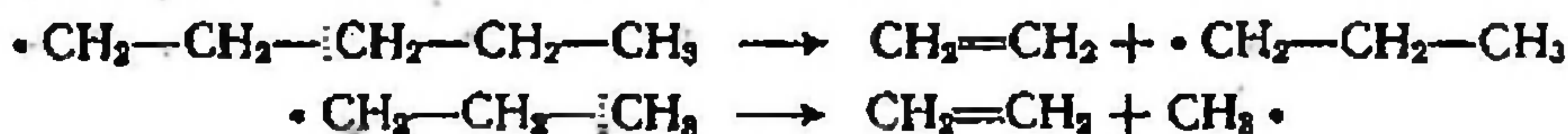
El radical ($CH_3\cdot$, $RCH_2\cdot$) que se forma como resultado de la ruptura primaria del enlace C—C, ataca la molécula de la parafina superior y desprende el hidrógeno del átomo terciario o secundario del carbono que está alejado del extremo de la cadena:



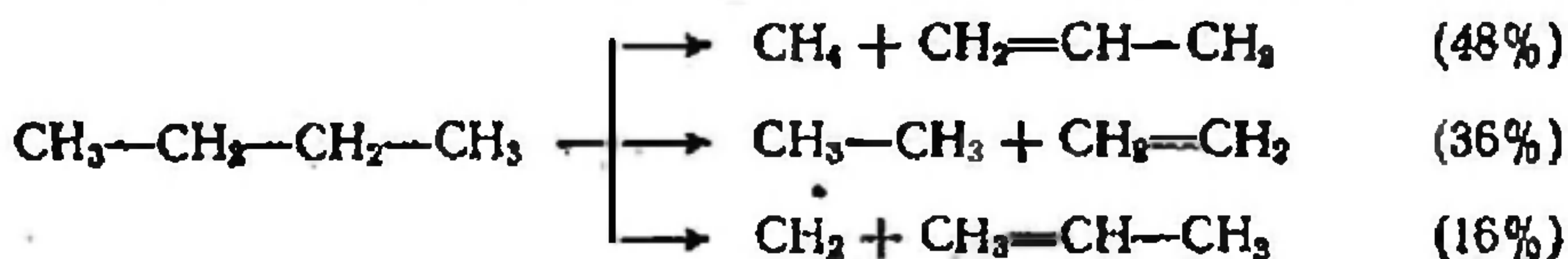
Después se produce la ruptura de la molécula en la posición β en relación al átomo de carbono que es el portador del electrón no acoplado, al producirse esto se forma una olefina y un nuevo radical:



La reiterada descomposición β, conlleva a la formación de una gran cantidad de olefinas, en particular, del etileno:



Simultáneamente se forman hidrocarburos saturados inferiores e hidrógeno. Así, por ejemplo, del butano C_4H_{10} a 600 °C y una presión normal se forman los siguientes hidrocarburos:

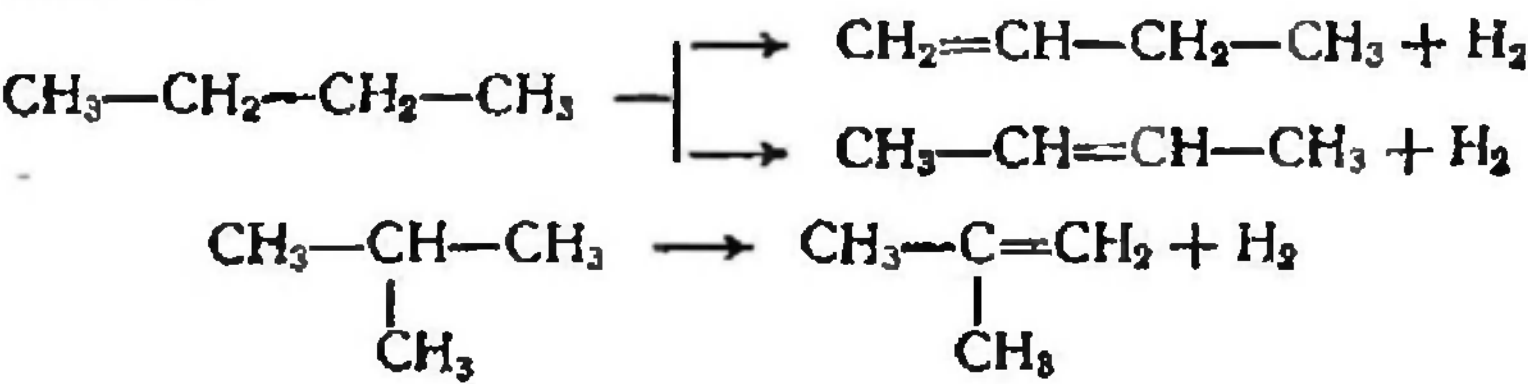


En la tabla 6 se expone la composición de los productos gaseosos de la refinación del petróleo.

Tabla 6. **Composición de los productos gaseosos que se forman en los diferentes métodos de refinación del petróleo**

Componentes	Contenido, en %			
	destilación directa	pirólisis	craqueo térmico	craqueo catalítico
Hidrógeno	1	12	3—9	5—6
Metano	11—46	55—57	28—50	10
Etano	3—17	5—7	13—18	3—5
Propano	3—28	0,5	3—15	18—20
Butanos	17—34	0,2	1—6	42—46
Etileno	—	16—18	2—23	3
Propileno	—	7—8	6—18	6—11
Butilenos	—	4—5	4—10	5—6

Otro método industrial importante para la obtención de olefinas es la *descomposición de las parafinas*. Como catalizador actúa el óxido de cromo. El proceso se efectúa a una temperatura de 450—460 °C:

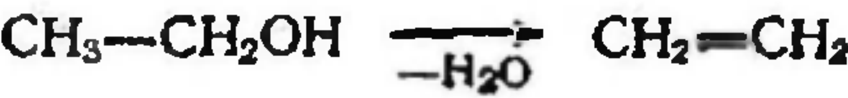


$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2 \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2 \end{cases}$$

$$CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}{=}CH_2 + H_2$$

Los alquenos -1 con números pares de átomos de carbono, se obtienen del etileno (polimerización iónica) y se utilizan en la producción de *detergentes*, o sea, productos sintéticos para lavar.

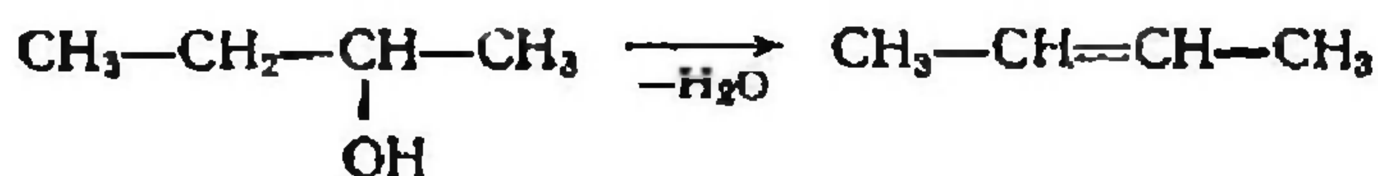
Los *métodos de laboratorio* para la obtención de las olefinas en su mayoría son reacciones de separación. El más importante de estos métodos es la *deshidratación de los alcoholes* (eliminación del agua). Al someter a calentamiento los alcoholes con sustancias extractoras de agua (ácido sulfúrico concentrado o ácido fosfórico) o si se hacen pasar los vapores de los alcoholes sobre catalizadores como el caolín, óxido de aluminio y óxido de torio a una temperatura elevada, se produce la eliminación del agua. De esta forma se obtiene del alcohol etílico el etileno:



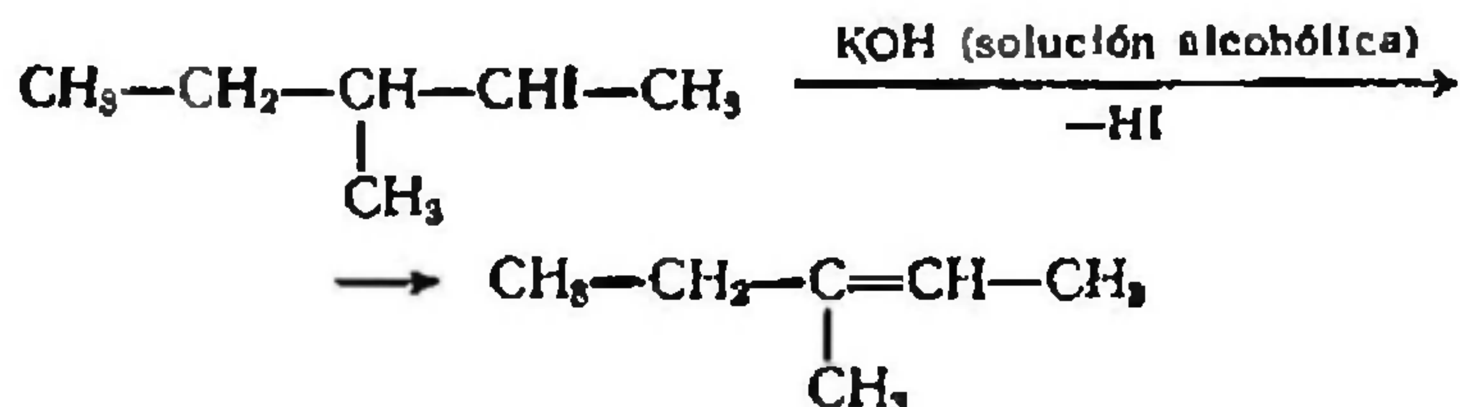
$$CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2{=}CH_2$$

En la deshidratación de los alcoholes, el hidrógeno se desprende preferentemente de acuerdo con la *regla de A. M. Záitsev* (1875), a saber, de uno de los átomos de carbono adyacentes, que

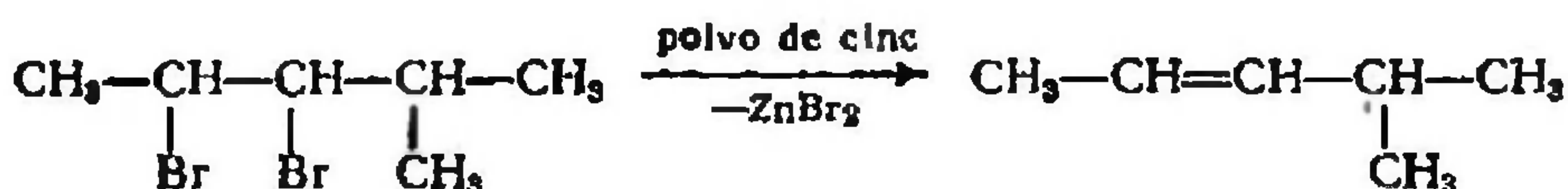
sea más pobre en hidrógeno:



Deshidrohalogenación. Durante el calentamiento de los halogenuros de alquilo con soluciones alcohólicas concentradas de álcalis o con bases orgánicas, se produce la separación del halogenuro de hidrógeno (también de acuerdo a la regla de Záitsev). Las reacciones se producen con más facilidad en los derivados halogenados terciarios y con mayor dificultad en los primarios:



Con la separación de un halógeno de los derivados dihalogenados, cuyos halógenos se encuentran en átomos de carbono adyacentes, también se pueden obtener olefinas (*deshalogenación*):



§ 31. Característica general de las propiedades físicas y químicas. *Propiedades físicas.* Las olefinas por sus propiedades físicas se asemejan a sus correspondientes parafinas. Sin embargo, las temperaturas de ebullición de éstas son un poco inferiores que las de las correspondientes parafinas y las densidades son algo mayores. Los primeros tres miembros de la serie C_2—C_4 son gases, de C_5 a C_{17} son líquidos y de C_{18} y en adelante son sustancias sólidas. La isomería de cadena carbonada, la isomería de posición del doble enlace y también la configuración geométrica, se reflejan en las constantes físicas de los isómeros (tabla 7).

Todas las olefinas tienen la densidad menor que la unidad, tienen un olor característico, se disuelven mal en el agua, pero mucho mejor que las correspondientes parafinas.

Propiedades químicas. El comportamiento químico de los alquenos se determina por la existencia del doble enlace, ante todo por la dirección espacial de los enlaces σ y π.

La densidad electrónica del enlace σ se concentra en la línea que une los núcleos de los átomos, y la densidad electrónica del enlace π sale de estos límites, formando una zona más amplia de carga negativa. La particularidad característica de los electrones π es su movilidad, éstos son retenidos con menos fuerza por los núcleos de los átomos en comparación con los electrones σ. Por

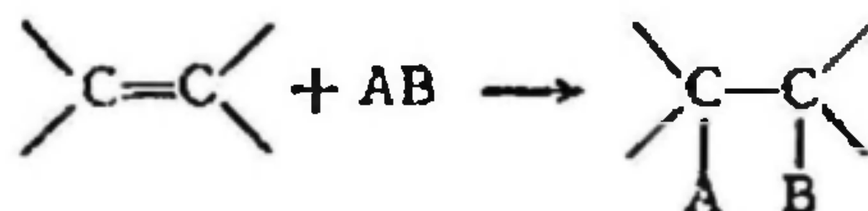
Tabla 7. **Propiedades físicas de algunos alquenos**

Nombre	Fórmula	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa, d_4^{20} (a punto de ebullición)
Etileno	$CH_2{=}CH_2$	−169	−105	0,570
Propileno	$CH_2{=}CH{-}CH_3$	−185,2	−47,8	0,610
α-Butileno (buteno-1)	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	−130,0	−6,3	0,595
β-Butileno (buteno-2)	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$			
cis-			+3,5	0,621
trans-		−138,9	+0,9	0,604 *
Isobutileno	$CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2$	−105,5	−6,9	0,594
		−140		

* Bajo presión.

eso el enlace π se polariza con más facilidad. Los electrones que forman el enlace π, fácilmente se incorporan a las reacciones químicas con electrofilos, los cuales excitan la polarización del enlace π, produciendo su ruptura heterolítica. La diferencia de energía de los enlaces $(\sigma + \pi)$ y σ es cerca de 270 kJ/mol y caracteriza la medida de la estabilidad del enlace π. Al romperse un enlace π se produce una reacción de adición con la formación de *dos nuevos* enlaces δ. Las reacciones típicas para las olefinas son las reacciones de adición.

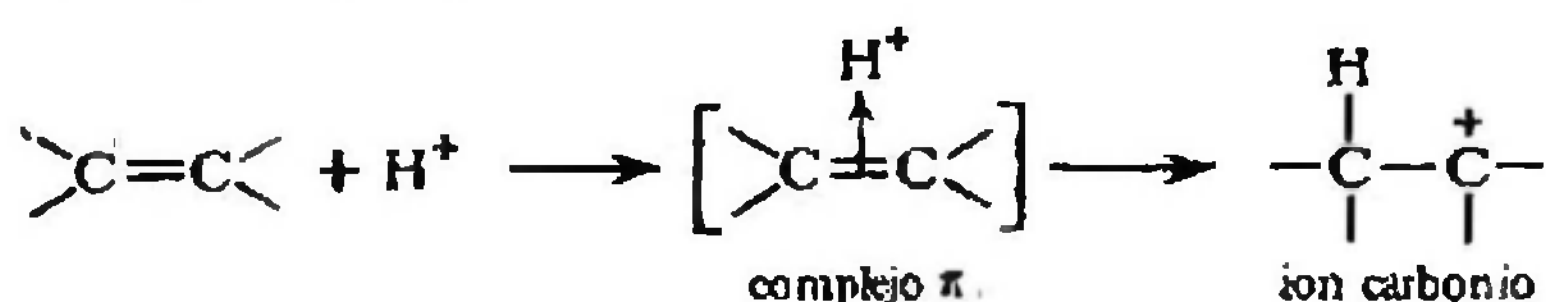
§ 32. Reacciones de los alquenos. *Reacciones de adición.* Escribamos un esquema general de las reacciones de adición por el doble enlace:



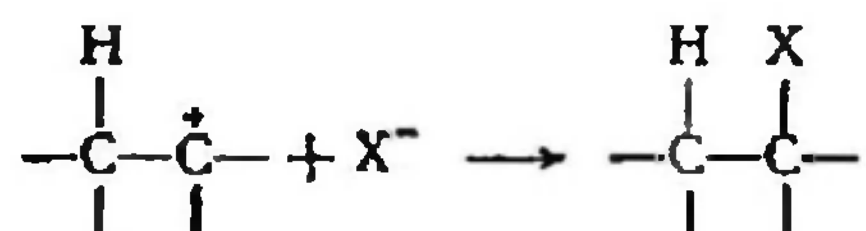
De esta manera, formalmente el proceso se reduce a la ruptura del doble enlace y a la adición de los "fragmentos" del reactivo a las valencias vacantes de los átomos de carbono adyacentes. Por este esquema al doble enlace carbono-carbono pueden adicionarse el hidrógeno, los halógenos, los halogenuros de hidrógeno, el ácido sulfúrico, los grupos hidroxilos (en las reacciones de oxidación), el oxígeno y diferentes sustancias orgánicas.

La mayoría de las reacciones de adición al doble enlace carbono-carbono transcurren en la forma heterolítica y pertenecen a las reacciones *de adición electrofílica.*

El proceso de adición electrofílica es un *proceso iónico escalonado.* La fase decisiva de estas reacciones es la interacción del reactivo electrofílico con zonas π-electrónicas del doble enlace. En el papel de reactivo electrofílico con más frecuencia interviene el protón H^+ que se forma por la disociación de los ácidos minerales (HCl, HBr, HI, H_2SO_4). Inicialmente el reactivo electrofílico debido a su carga positiva se une con los electrones π del doble enlace formando un *complejo* π. Luego con uno de los átomos de carbono no saturado por medio de los electrones π del doble enlace, se forma el enlace σ ordinario. El átomo de carbono adyacente, o sea, el segundo de la pareja que tiene doble enlace y que está privado de un electrón, adquiere carga positiva; la partícula que se crea con carga positiva en el átomo de carbono, lleva el nombre de *ion carbonio*:

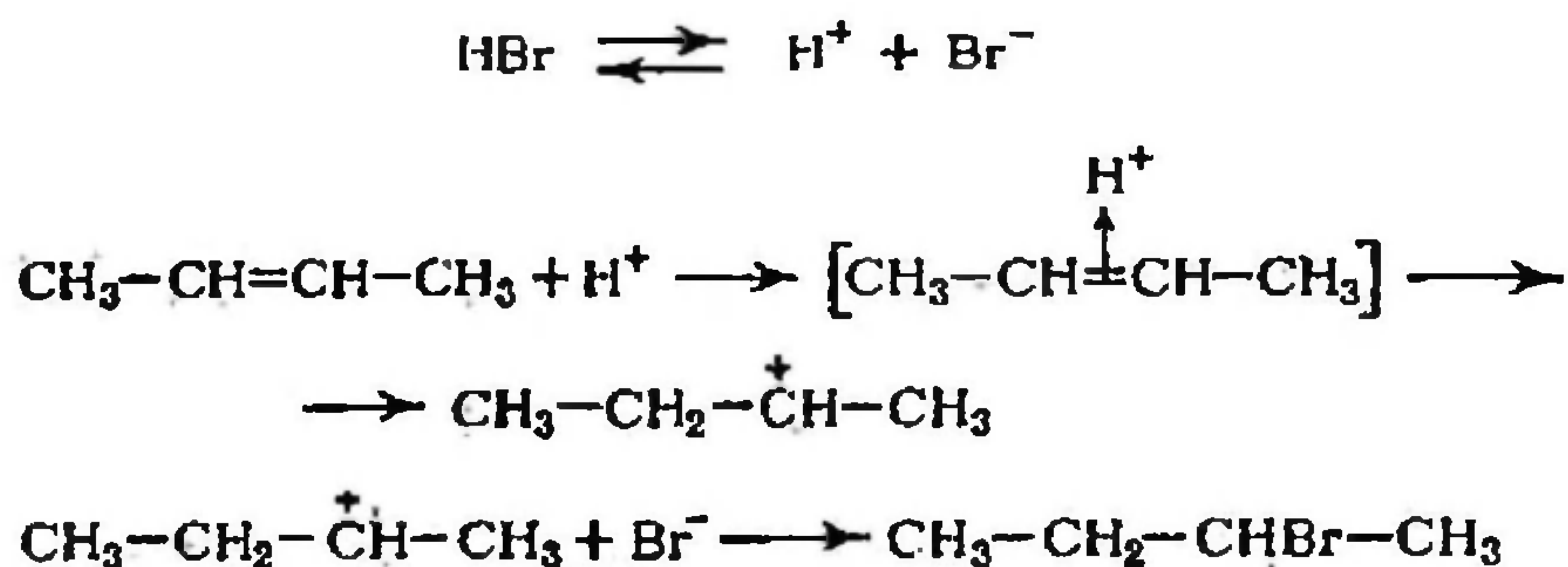


En la segunda fase, final, el ion carbonio reacciona con el anión X^-, formando un segundo enlace σ. Como resultado se obtiene el producto final de la adición:



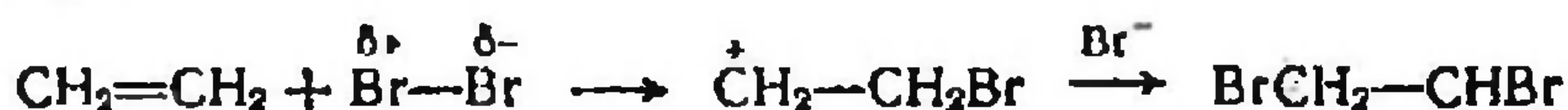
Por lo común, la primera fase transcurre con más lentitud que la segunda.

Consideremos un ejemplo típico de esta reacción, o sea, la adición del bromuro de hidrógeno al buteno-2:



De esta manera, la adición del bromuro de hidrógeno transcurre como un proceso iónico de dos fases. La fase decisiva de toda la reacción es la adición del protón formando el ion carbonio. Esto se demuestra con el hecho de que pueden adicionarse los halogenuros de hidrógeno, pero no sus sales.

La adición de los halógenos se produce también por el mecanismo electrofílico. En este caso, bajo la influencia de la densidad electrónica del doble enlace, transcurre ante todo el cambio de la distribución de la densidad electrónica en la molécula del halógeno, o sea, su polarización. La electrofilidad de las moléculas simétricas de los halógenos puede manifestarse sólo después de la polarización. Posteriormente la reacción transcurre por la vía antes explicada:

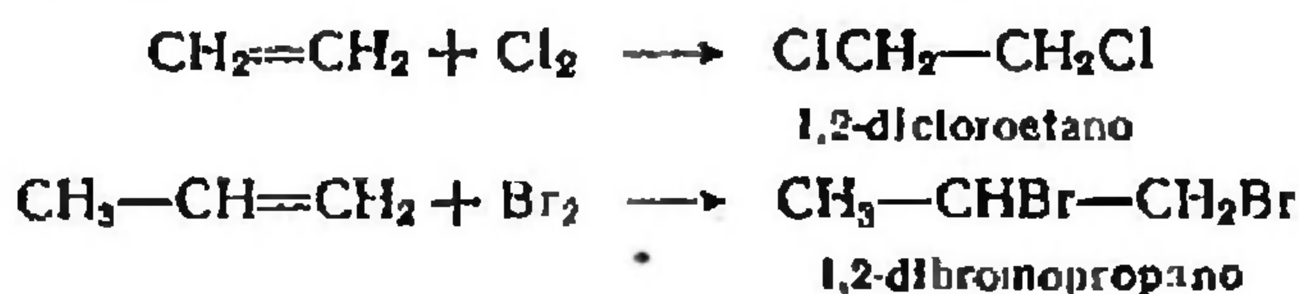


$$CH_2{=}CH_2 + \overset{\delta+}{Br}{-}\overset{\delta-}{Br} \longrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH_2Br \xrightarrow{Br^-} BrCH_2{-}CHBr$$

De forma análoga se produce la adición de otras sustancias inorgánicas (H_2SO_4, H_2O, HOCl y otras) y también de algunas moléculas orgánicas. Después de la adición inicial de las partículas electrofílicas en la segunda fase de la reacción puede adicionarse cualquier anión que se encuentre en la solución. Esto fue demostrado en la reacción del etileno con el bromo en una solución acuosa en presencia de aniones Cl^- y NO_3^-. Además del $BrCH_2{-}CH_2Br$, se obtienen los siguientes compuestos: $BrCH_2{-}CH_2Cl$, $BrCH_2{-}CH_2ONO_2$.

La estructura de la molécula de olefina y también la naturaleza del reactivo, influyen en la velocidad de la reacción. Consideremos ejemplos concretos de reacciones de adición a los alquenos.

1. Adición de un halógeno. Las olefinas en condiciones normales adicionan los halógenos, en particular, el cloro y el bromo con más facilidad. Como resultado se forman derivados dihalogenados de las parafinas, que contienen halógenos en los átomos de carbono vecinos y que reciben el nombre de derivados *vecinales*:



$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-dicloroetano}}{ClCH_2{-}CH_2Cl}$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-dibromopropano}}{CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br}$$

Así, la decoloración del agua de bromo es la reacción cualitativa sobre los dobles enlaces. La reacción de adición del halógeno se utiliza también para la determinación cuantitativa del grado de insaturación. Para esto se utiliza una solución de bromo en tetracloruro de carbono o en cloroformo, soluciones de cloruro de yodo o de cloruro de bromo. Los últimos, en particular, se adicionan fácilmente a los dobles enlaces, ya que a causa de la diferencia en la electronegatividad de ambos átomos, la molécula misma está ya polarizada:



$$\overset{\delta-}{Cl} - \overset{\delta+}{I} \qquad \overset{\delta-}{Cl} - \overset{\delta+}{Br}$$

Los métodos que están basados en la adición de los halógenos a los dobles enlaces, son importantes para la determinación del grado de insaturación de las grasas líquidas y los aceites. La reacción del etileno con el cloro se utiliza en la industria para la

obtención del dicloroetano, que es utilizado en calidad de disolvente y en la producción del cloruro de vinilo.

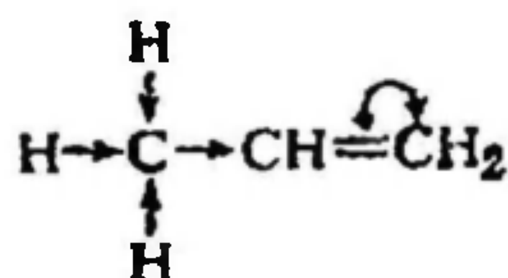
2. Adición de los halogenuros de hidrógenos (hidrohalogenación). En las reacciones de adición de los reactivos asimétricos del tipo HX hacia las olefinas de estructura asimétrica, por ejemplo, $RCH{=}CH_2$, surge la pregunta sobre el orden de la adición. En el esquema general estudiado, se trata, por consiguiente, de si se forma el compuesto $RCHX{-}CH_3$ o el $RCH_2{-}CH_2X$.

Las regularidades de semejantes reacciones fueron estudiadas por V. V. Markóvnikov (1838—1904) y base de la adición de los halogenuros de hidrógenos a las olefinas. Estos trabajos llevaron a la formulación de la *regla de Markóvnikov* (1869): *en la adición de los halogenuros de hidrógeno a las olefinas asimétricas, el hidrógeno se adiciona al átomo de carbono más hidrogenizado, y el halógeno al otro, que está enlazado con el primero por el doble enlace, o sea, al menos hidrogenizado*:

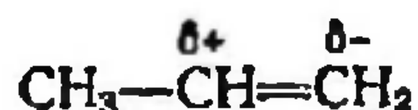


$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3$$

La regla de Markóvnikov ahora puede explicarse desde la posición de la teoría electrónica de las reacciones orgánicas. A consecuencia de que la electronegatividad del carbono es mayor que la del hidrógeno, el carbono en el grupo metilo CH_3 tiene cierta carga negativa. Esto conlleva a un desplazamiento de los electrones del enlace σ $H_3C{-}CH$ en dirección al átomo central de carbono. Este desplazamiento a su vez trae consigo una traslación considerablemente mayor de los móviles electrones π del doble enlace, en la dirección señalada con la flechita encorvada:



Así, pues, los desplazamientos electrónicos H→C, $H_3C{\to}CH$ provocan un gran desplazamiento de los electrones del doble enlace, o sea, la polarización con desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo de carbono, que no está unido al grupo alquilo:



$$CH_3{-}\overset{\delta+}{C}H{=}\overset{\delta-}{C}H_2$$

El protón se une a aquel átomo de carbono que lleva cargas negativas parciales. De lo anterior queda claro, que éste será el átomo de carbono unido al menor número de grupos alquilos (más saturado de hidrógeno). La parte aniónica del reactivo se dirige hacia el átomo de carbono con menor densidad electrónica, hacia el menos hidrogenizado.

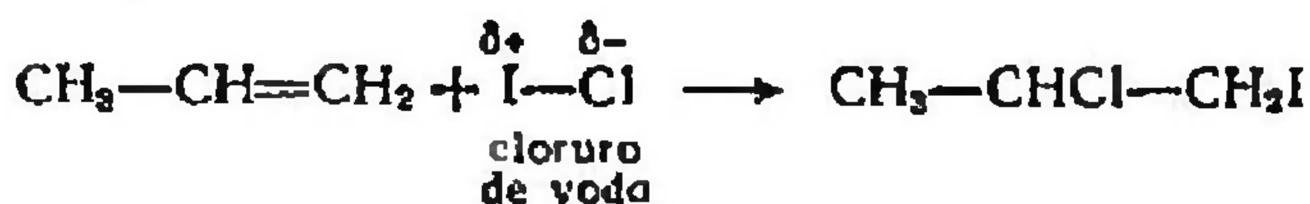
Sobre el resultado de la reacción influye también la estabilidad del ion carbonio intermedio que se forma. Debe tenerse en cuenta

que en la primera fase pueden haberse formado dos iones carbonio en dependencia de a cuál de los átomos de carbono no saturado se dirige el protón:



La dirección preferible será aquella que exija menor consumo de energía. En el ion carbonio II la carga positiva en el átomo central es extinguida parcialmente por dos grupos metilos, los cuales en los átomos de carbono tienen δ-. Como resultado, la carga positiva se encuentra "embachurnada" por tres átomos de carbono. La carga del centro de ion carbonio en la estructura I será mayor que en la estructura II, ya que el átomo de carbono que lleva la carga está unido sólo con un radical (con el etilo). El más estable es el ion carbonio con menor energía, y es, precisamente, el carbcatión II, o sea, el átomo de hidrógeno se adiciona al átomo de carbono más hidrogenizado.

La regla de Markóvnikov se observa únicamente en las adiciones con *mecanismos iónicos*. Esta puede ser formulada así: la partícula electropostiva (catiónica) del reactivo, se adiciona al átomo de carbono que contiene mayor número de átomos de hidrógeno, y la electronegativa (aniónica), al átomo de carbono más sustituido, por ejemplo:



A continuación viene dada una serie de reactivos electrofílicos y están mostradas sus partes aniónicas y catiónicas:

Catión	H	H	H	H	H	Cl	$HgOCOCH_3$	I
Anión	Cl	Br	I	$HOSO_2O$	HO	OH	CH_3COO	Cl

La regla de Markóvnikov no tiene un significado absoluto. Aunque el orden de adición está condicionado, en primer lugar, por la estructura de la molécula de la olefina, éste también depende de las condiciones de la reacción. Particularmente, la reacción adquiere un carácter radical en presencia de peróxidos y la adición se verifica en contra de la regla de Markóvnikov. Como veremos en la siguiente descripción, esta regla no es utilizable para algunos aldehídos y ácidos no saturados.

3. Adición del ácido sulfúrico. Esta reacción se realiza por analogía con la adición de los halogenuros de hidrógeno. Como resultado se forman ácidos alquilsulfónicos (ésteres ácidos del ácido sulfúrico):



4. Adición del agua (hidratación de las olefinas). La adición directa del agua a las olefinas (hidratación directa), se produce en presencia de catalizadores fosfatados (H_3PO_4 sobre un aluminosilicato con sales de cadmio, cobre y cobalto, a 300 °C y a 80 kgf/cm²):



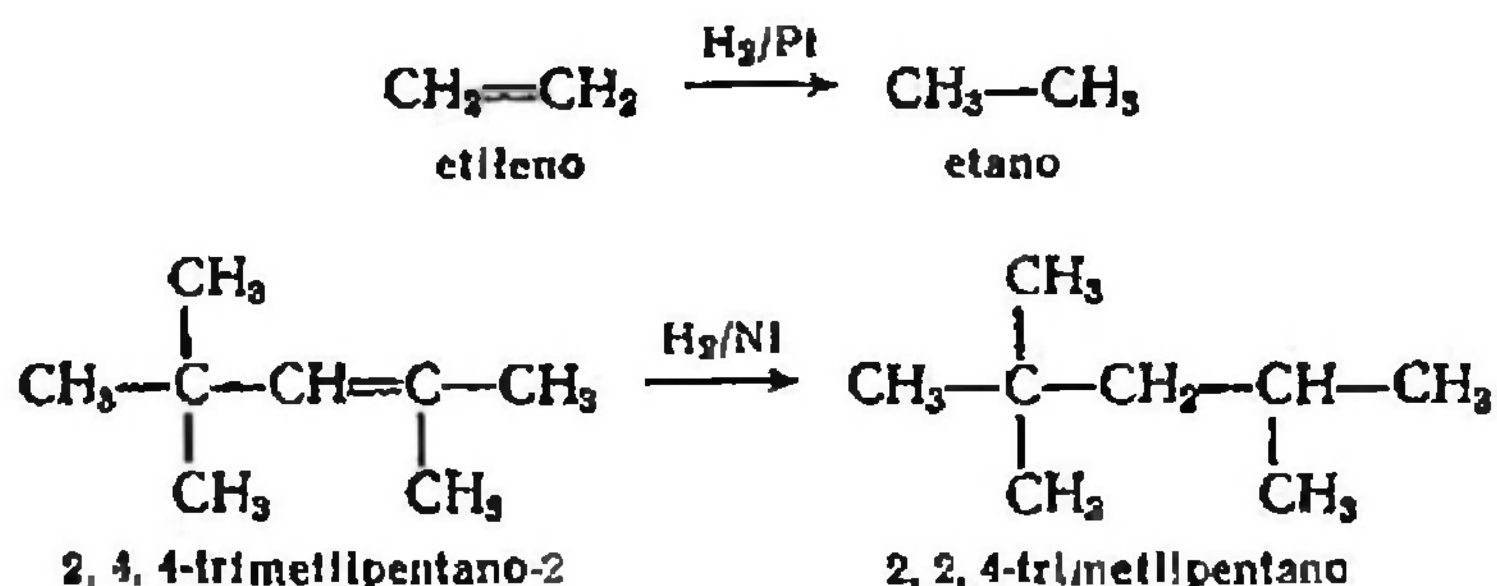
$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH$$

Sometiendo los ácidos alquilsulfónicos a la hidrólisis, también pueden obtenerse alcoholes (hidratación a través de los ácidos alquilsulfónicos):



$$CH_3{-}CH_2{-}OSO_2OH + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH + HOSO_2OH$$

5. Adición del hidrógeno. Las olefinas no adicionan el hidrógeno "en el momento de su desprendimiento", por eso, con ellos no reaccionan tales reactivos como el cinc y ácido, el sodio y alcohol. Sin embargo, actuando con el hidrógeno en presencia de catalizadores puede verificarse la *hidrogenación catalítica* de las olefinas a parafinas:



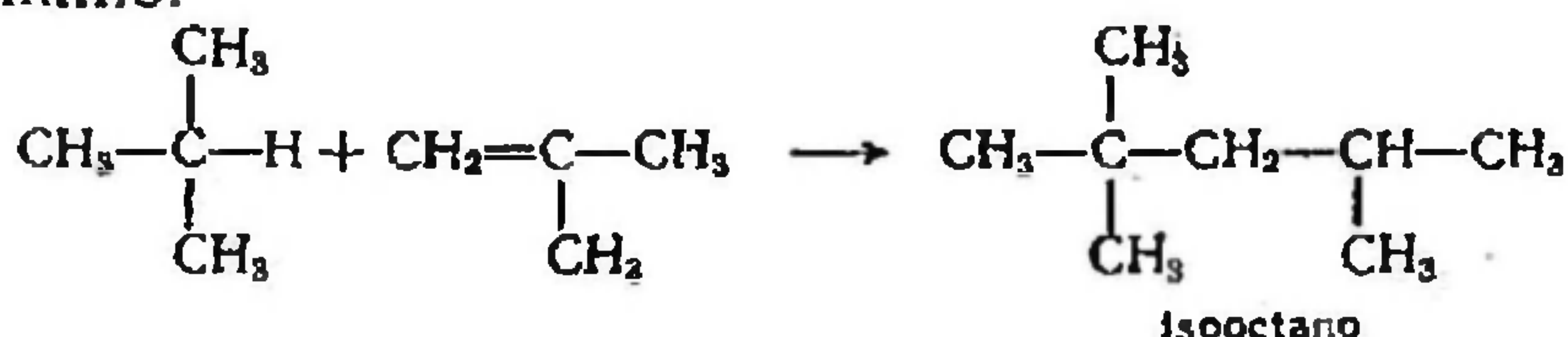
Los catalizadores más activos de esta reacción son el platino, paladio, pero en la práctica con más frecuencia se utiliza el níquel triturado finamente. La forma más activa del catalizador de níquel es el "níquel Raney".

Para preparar el níquel Raney, la aleación de níquel con aluminio se trata con álcalis; el aluminio pasa a la solución en forma de un aluminato, y el níquel se queda en forma de un polvo negro con superficie desarrollada, la cual juega el papel importante en la manifestación de las propiedades catalíticas.

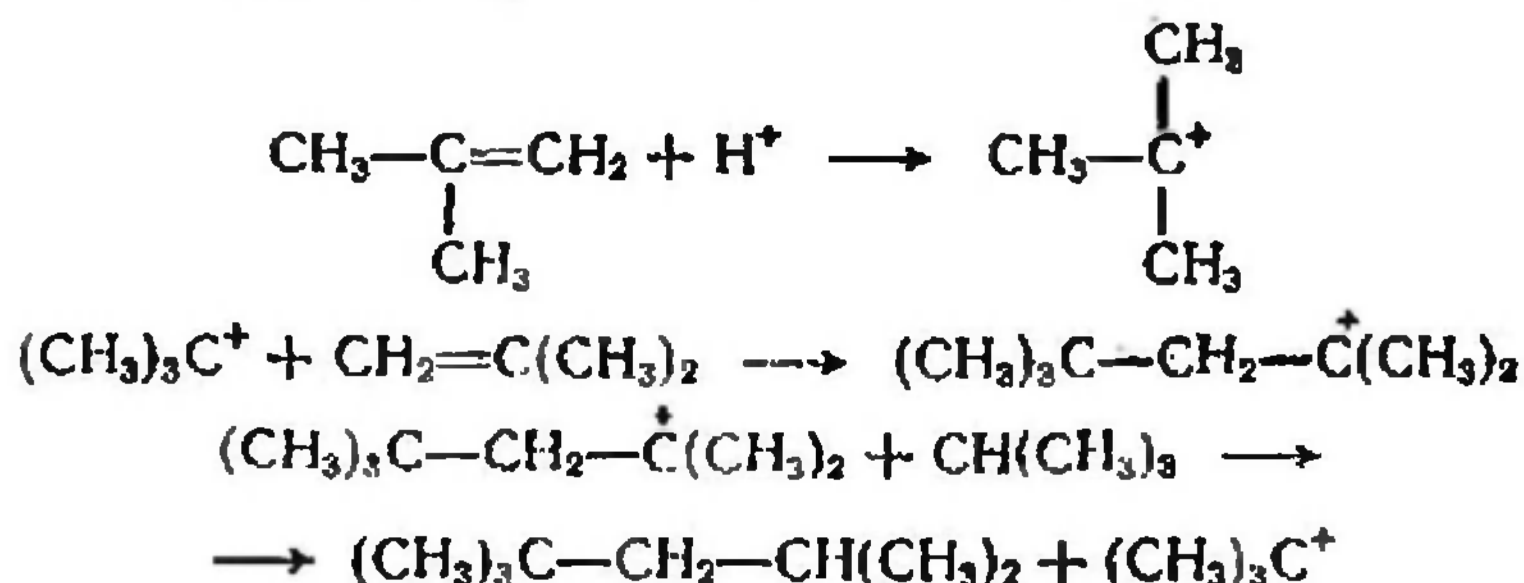
Reacción de alquilación. Por el doble enlace con la actuación del catalizador correspondiente, pueden adicionarse también sustancias orgánicas: alcoholes, ácidos carboxílicos y otras.

Una reacción muy importante, en la síntesis orgánica actual, es la reacción de alquilación de los alcanos por medio de las olefinas. La esencia de esta reacción es la adición del alcano (preferiblemente con el átomo de carbono terciario) por el doble enlace de la olefina. En estas reacciones sirven de catalizadores, los

ácidos sulfúrico y fluorhídrico, trifluoruro de bromo y el cloruro de aluminio:

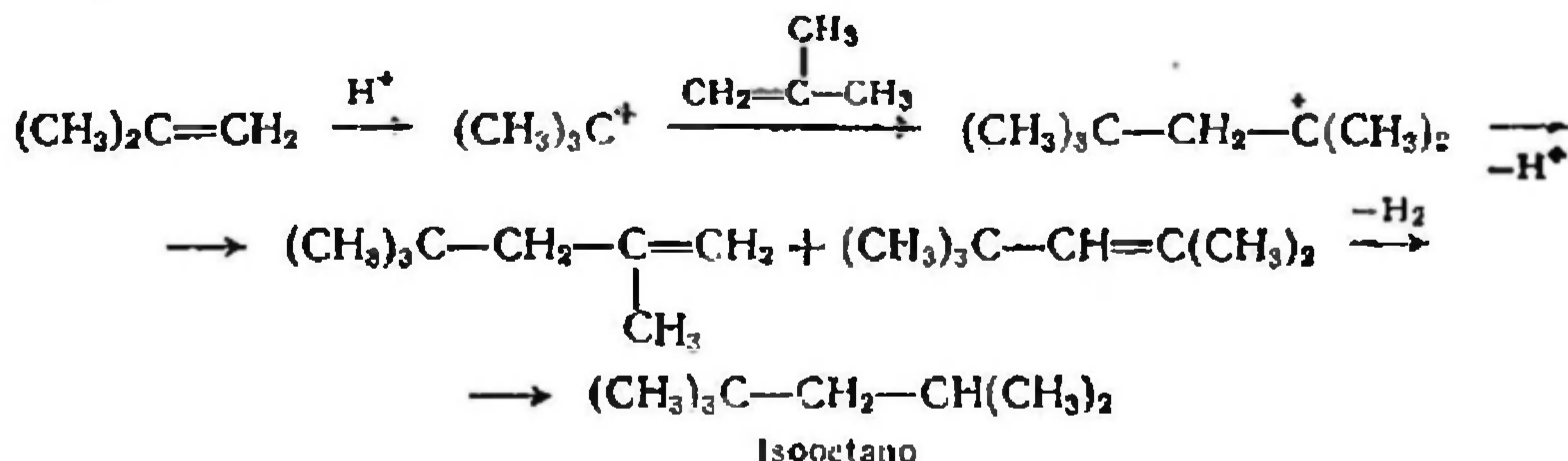


El mecanismo por el que transcurre la reacción:



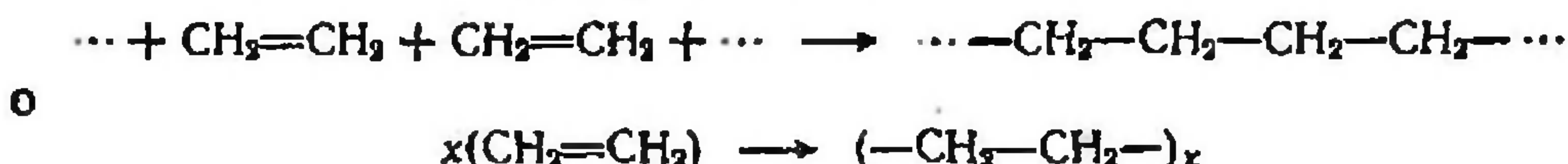
Las parafinas ramificadas que se producen de esta forma, son valiosos componentes del combustible para los motores de combustión interna.

Reacción de polimerización. Las moléculas de las olefinas pueden reaccionar entre si. De ejemplo sirve la reacción de *dimerización* (duplicación) del isobutileno, descubierta por Bútlerov, bajo la acción del ácido sulfúrico concentrado. La esencia de esta reacción reside en que en un medio ácido la molécula del isobutileno adiciona al protón por medio de los electrones del doble enlace. El ion carbonio formado, como una partícula electrofílica, se adiciona por el doble enlace a la segunda molécula de la olefina. El producto de la adición se estabiliza, eliminando el protón, con esto el doble enlace en el hidrocarburo no saturado con ocho átomos de carbono, puede ocupar dos posiciones diferentes. Esta síntesis ahora se realiza a escala industrial. La mezcla de hidrocarburos isoméricos producida se somete a la hidrogenación catalítica con el objetivo de sintetizar el isooctano:



De esta manera el producto secundario del craqueo del petróleo, el isobutileno gaseoso, es transformado en un valioso combustible líquido para los motores de combustión interna.

Se pueden obtener también productos de la unión de un gran número de moléculas, los *polímeros*:



$$\cdots + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \cdots \longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\cdots$$

o

$$x(CH_2{=}CH_2) \longrightarrow (-CH_2{-}CH_2-)_x$$

El polímero del etileno con alto peso molecular recibe el nombre de *polietileno*.

Las olefinas inferiores, el etileno, propileno e isobutileno, son importantes monómeros. Los productos de la polimerización de éstos, se utilizan en la producción de masas plásticas, fibras sintéticas y otros materiales importantes en la práctica. Con más detalles estudiaremos este problema en un epígrafe especial (véase § 184).

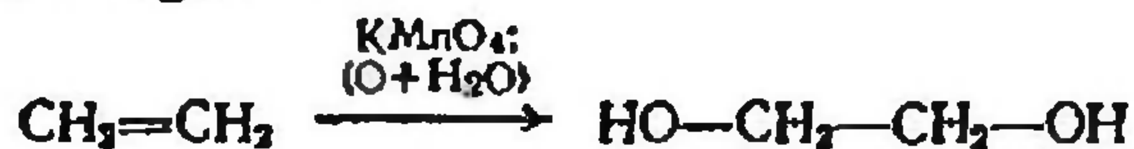
Acción de los oxidantes. Los alquenos se someten fácilmente a la acción de distintos oxidantes, lo que los diferencia de las parafinas y las cicloparafinas. En dependencia de las condiciones de la oxidación se forman diferentes productos. En las condiciones muy severas, en la combustión en el aire, las olefinas se convierten en dióxido de carbono y agua:



$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

En condiciones más suaves la oxidación en primer lugar transcurre por el doble enlace.

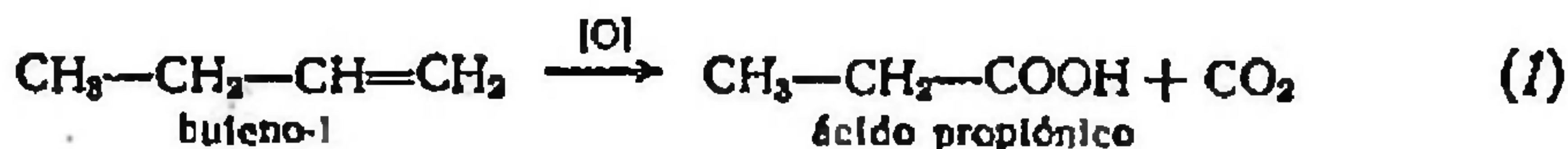
La oxidación de una solución alcalina de permanganato de potasio con precaución, conlleva a la formación de alcoholes diatómicos, es decir, los glicoles:



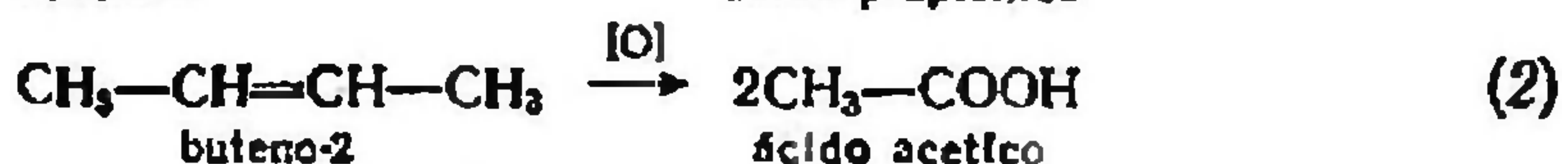
$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[(O+H_2O)]{KMnO_4;} HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

Esta reacción fue descubierta por el químico ruso E. E. Vágner (1849—1904). La reacción transcurre rápidamente en el frío, y además se observa una decoloración del color característico del permanganato. La reacción de Vágner sirve como prueba cualitativa de la existencia de un doble enlace.

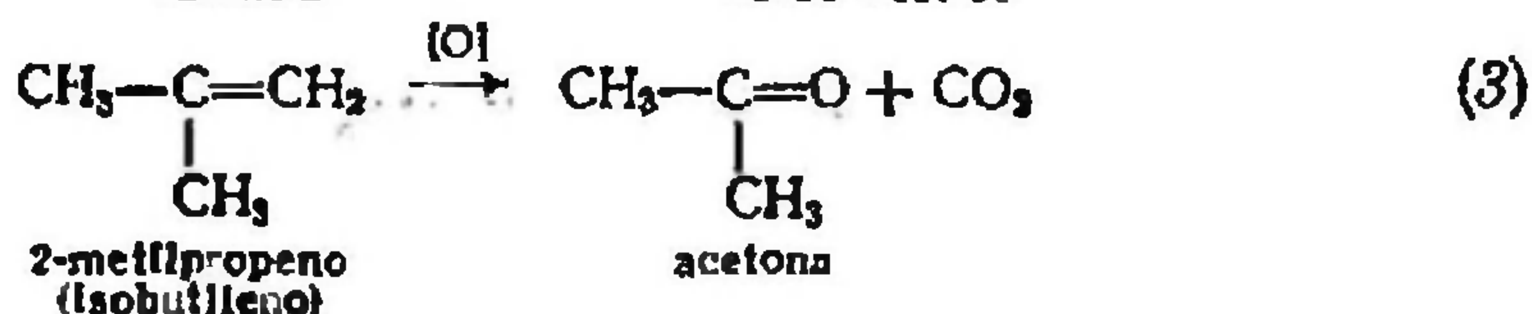
Con la acción de oxidantes más enérgicos (solución ácida de permanganato, mezcla crómica) ocurre la descomposición oxidativa de las moléculas de las olefinas por el doble enlace. Como ejemplo exponemos la reacción de oxidación de tres isómeros de butileno:



$$\underset{\text{buteno-1}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ácido propiónico}}{CH_3{-}CH_2{-}COOH} + CO_2 \qquad (1)$$



$$\underset{\text{buteno-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ácido acetico}}{2CH_3{-}COOH} \qquad (2)$$

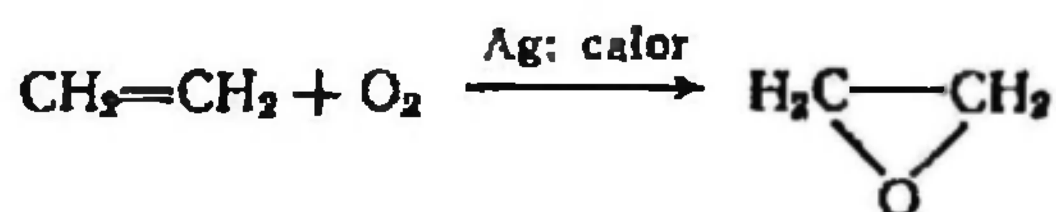


$$CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}{=}O + CO_2 \qquad (3)$$

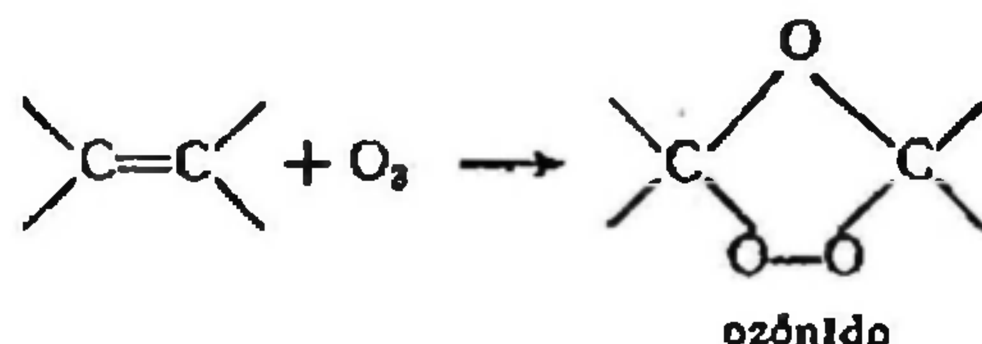
2-metilpropeno (isobutileno) — acetona

Basándose en los productos de la oxidación podemos llegar a una conclusión sobre la posición del doble enlace en la molécula, sobre la estructura del esqueleto carbonado. Así, si en la oxidación a la par con el ácido carboxílico se forma el dióxido de carbono, se puede concluir que el doble enlace se encontraba en el extremo (reacciones *1* y *3*). Si se forman sólo ácidos carboxílicos, entonces es evidente que la olefina tenía una estructura R—CH=CH—R (reacción *2*), ya que precisamente el agrupamiento —CH= se oxida hasta formar un grupo carboxilo $-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}}}$. Si el átomo de carbono, en el cual se encuentra el doble enlace, no contiene hidrógeno, entonces, como resultado de la oxidación, obtendremos cetonas (reacción *3*).

La oxidación catalítica por el oxígeno del aire, hace que se formen *óxidos α de las olefinas*, que tienen una importancia muy grande en la síntesis orgánica. Así, por ejemplo, se obtiene un producto técnico muy importante que es el *óxido de etileno*:



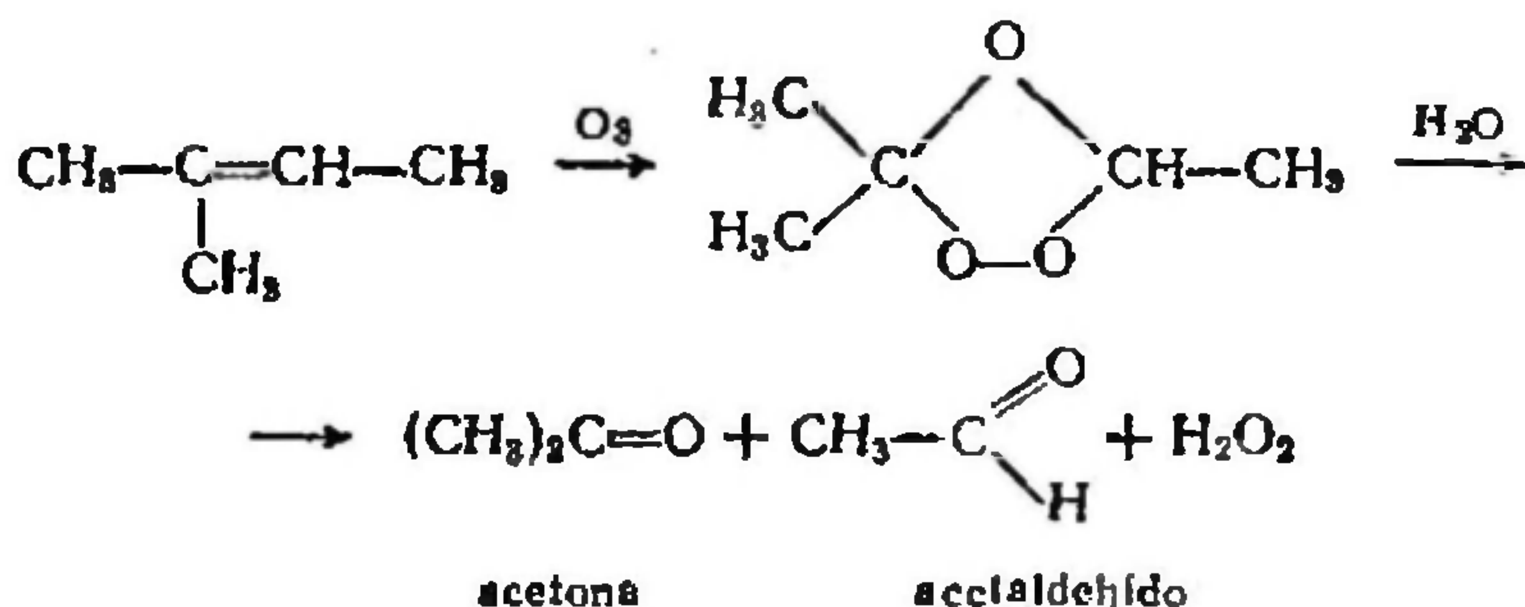
Ozonólisis. Las olefinas reaccionan fácilmente con el ozono, formando productos de adición que son los peróxidos cíclicos, nombrados *ozónidos*:



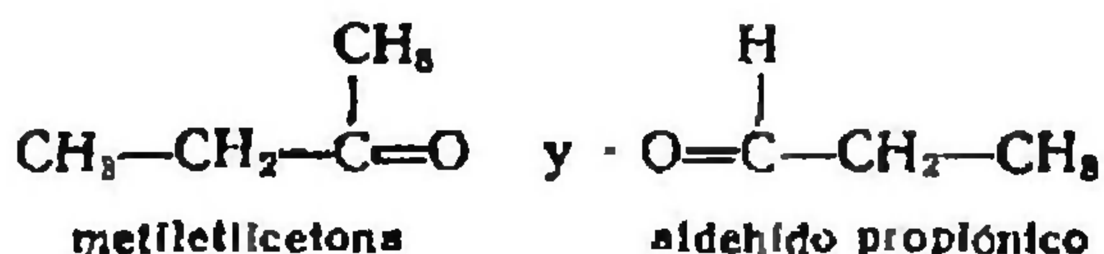
Los ozónidos son líquidos densos o sustancias sólidas. Son muy inestables y pueden explotar con facilidad. A menudo éstos no se separan, sino que inmediatamente después de ser obtenidos se descomponen con el agua. Con esto se forman compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) cuyas estructuras indican la estructura de las olefinas que son sometidas a la ozonólisis. En calidad de producto secundario, por medio del oxígeno del puente de peróxido, se forma el peróxido de hidrógeno, el cual puede reaccionar con los aldehídos y cetonas; para no permitir su formación, la hidrólisis se realiza en presencia de un reductor (polvo de cinc).

De esta forma, en la ozonólisis del 2-metilbuteno-2 al principio se forma su ozónido, y después, al descomponerse en el agua, la

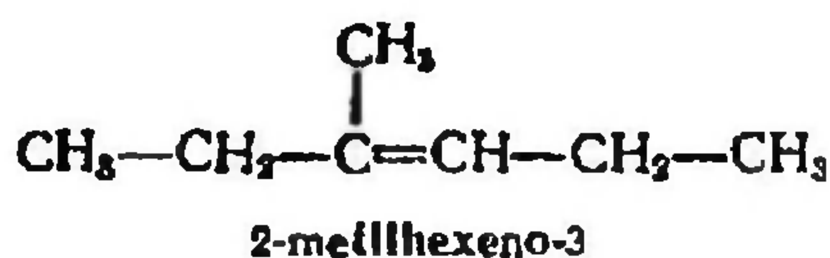
cetona y el aldehído:



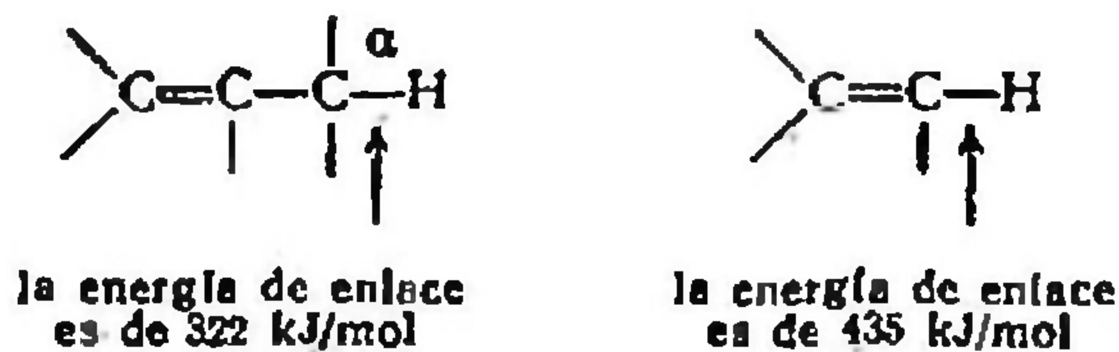
El resultado formal de la ozonólisis con la posterior acción del agua, es la ruptura de la molécula de la olefina por el doble enlace y la adición del átomo de oxígeno a las valencias liberadas en cada fragmento. Para determinar la estructura de la olefina por los productos de la ozonólisis, es necesario mentalmente expulsar de éstas el oxígeno y los fragmentos obtenidos unirlos con un doble enlace. Por ejemplo, si se obtuvieron en la ozonólisis los siguientes compuestos



entonces la olefina inicial tenía la siguiente estructura:

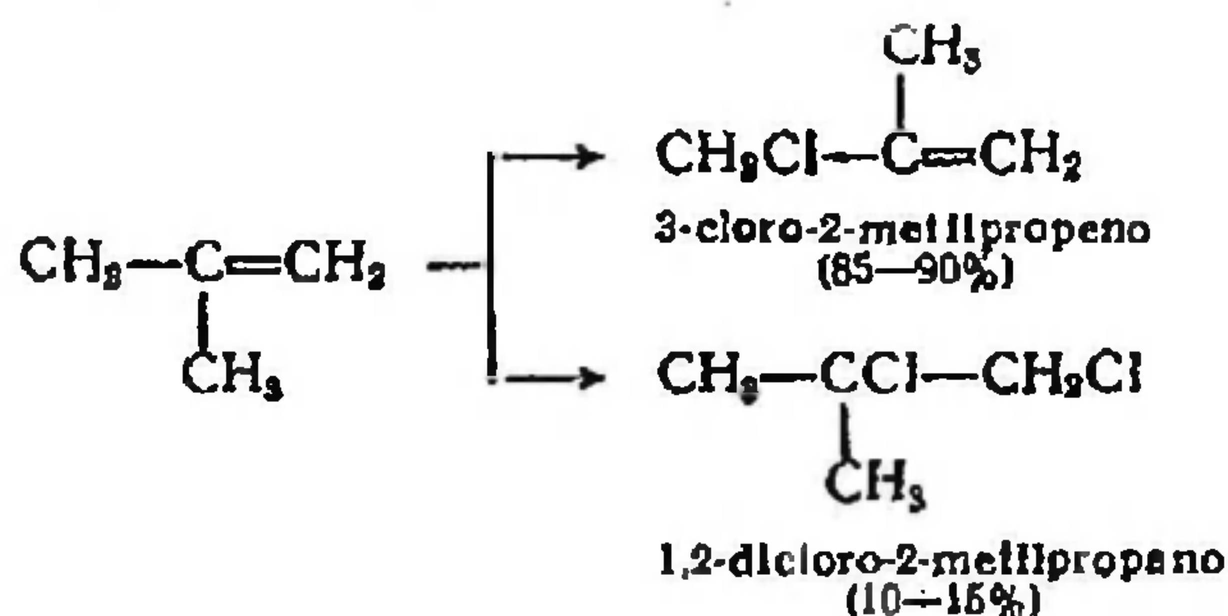


Reacción de sustitución. En algunos casos las olefinas pueden entrar en las reacciones de sustitución. El que se sustituye con más facilidad es el hidrógeno del átomo de carbono α con relación al doble enlace:

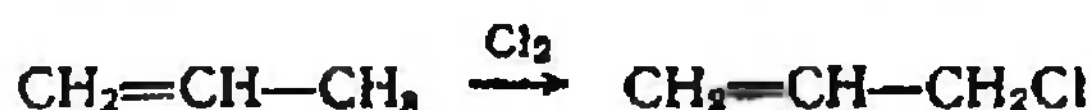


Así, por ejemplo, al actuar el cloro sobre el isobutileno, éste se transforma en diclorosustituido, aunque sea en un grado insigni-

ficante; el producto principal es un compuesto no saturado:



El homólogo más cercano al etileno, el propileno, mediante la cloración en su fase gaseosa (a 500 °C) forma el cloruro de alilo:



Esta reacción representa una etapa de un proceso importante, la síntesis del alcohol triatómico, glicerina CH_2OH—CHOH—CH_2OH, a partir del petróleo crudo.

A la vez que las reacciones de sustitución ya observadas tienen un significado práctico, también son interesantes desde el punto de vista teórico, demostrando que la representación corriente sobre la total semejanza de las propiedades químicas de los hómologos es correcta sólo en la primera aproximación.

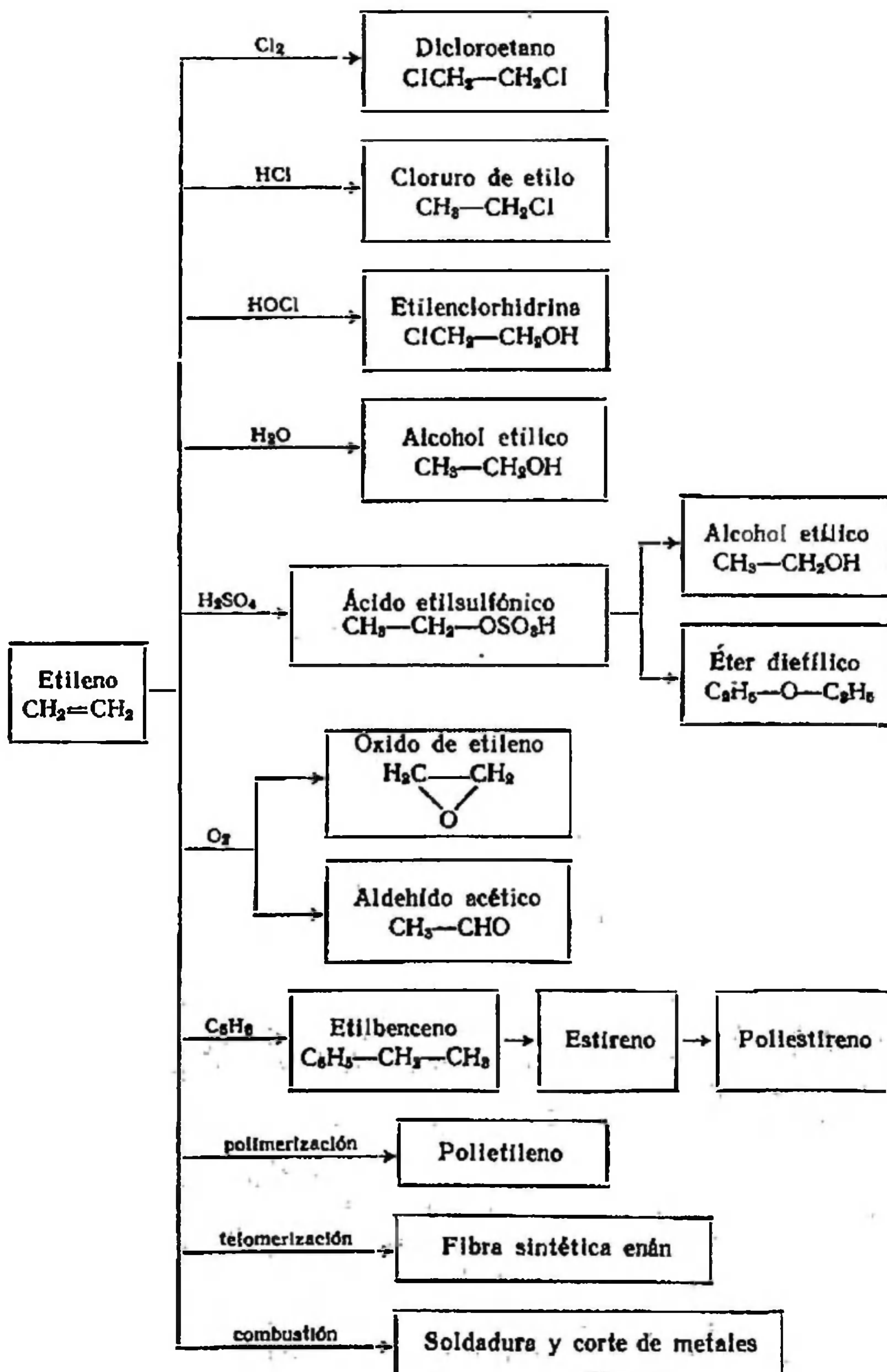
Como vemos por sus características químicas, los alquenos se diferencian sustancialmente de los cicloalcanos isómeros a éstos (véase § 25).

§ 33. Diferentes representantes. El *etileno* C_2H_4 es un gas, se disuelve poco en agua (en 1 volumen de agua a 0 °C, 0,25 del volumen), mejor en el alcohol (3,6 volúmenes); arde con una llama más brillante que el metano, ya que la cantidad de carbono que él contiene es mayor que en el metano. La mezcla de etileno con el aire es explosiva. El etileno se forma en la destilación seca de las sustancias orgánicas, siempre se encuentra en el gas de alumbrado. Importantes fuentes industriales del etileno son los gases de craqueo y el gas de petróleo. Este último contiene una cantidad significativa de etano, mediante la deshidrogenación del cual se obtiene el etileno.

El etileno es uno de los semiproductos más importantes para la industria de la síntesis orgánica. Muchas sustancias obtenidas directamente del etileno por la cloración, hidrocloración, hidratación, oxidación, tienen una utilidad práctica y también se utilizan para las síntesis posteriores. Las direcciones más importantes de la utilización técnica del etileno están expuestas en el esquema 1 de la pág. 96.

El *propileno* C_3H_6 es un gas; se obtiene en la industria de los gases de craqueo o del gas de petróleo (deshidrogenación del pro-

Esquema 1. **Utilización técnica del etileno**

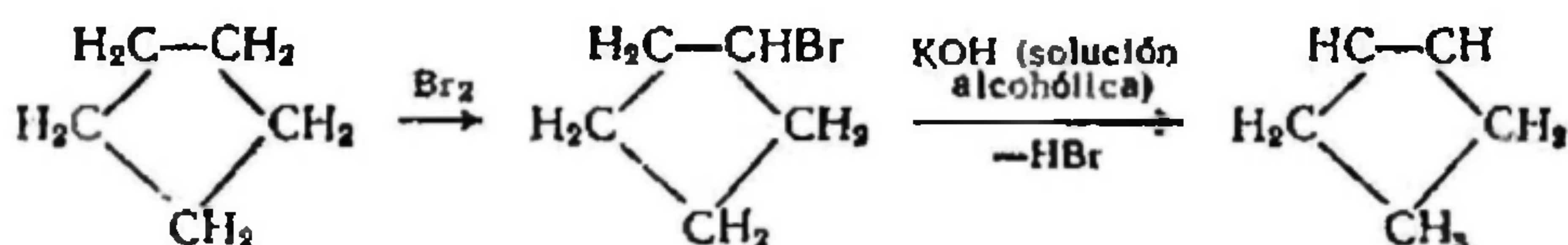


pano). Este es un semiproducto para la síntesis del alcohol isopropílico, la acetona, el cloruro de alilo, la glicerina, el propileno y otros.

El *isobutileno* C_4H_8 es un gas; está contenido en la fracción butano-butilénica de los gases del craqueo de donde se separa. Es utilizado para la síntesis del isooctano (véase § 32), para la obtención del poliisobutileno, etc.

Los *butilenos* (buteno-1 y buteno-2) son gases, que se separan de la fracción butano-butilénica de los gases de craqueo. Al realizar la deshidrogenación catalítica de los butilenos se obtiene el butadieno (divinilo) que es un producto importante para la obtención del caucho sintético.

El *ciclopenteno* C_5H_8 es un líquido con una temperatura de ebullición de 44 °C. Puede ser obtenido del ciclopentano:



CAPÍTULO 5

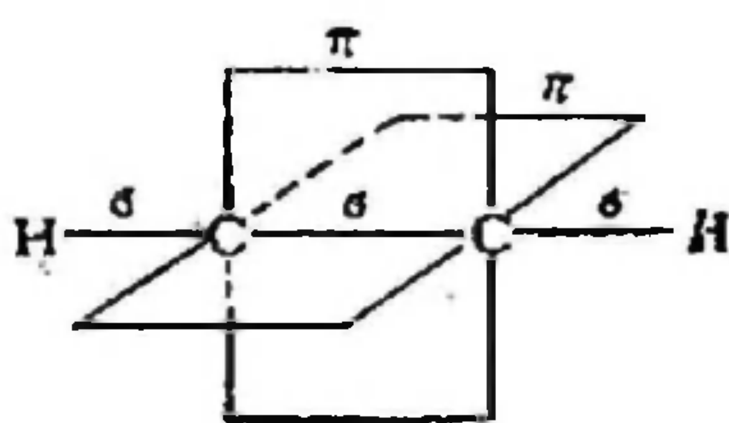
Alquinos

Los *alquinos* son hidrocarburos no saturados, que contienen en su molécula un triple enlace. El representante más simple de los alquinos es el acetileno C_2H_2, por eso a menudo se nombran *hidrocarburos acetilénicos*. La fórmula general de los alquinos es C_nH_{2n-2}, o sea, la molécula contiene en cuatro átomos de hidrógeno menos que los correspondientes alcanos y en dos átomos menos que los correspondientes alquenos. Los homólogos más cercanos del acetileno son C_3H_4, C_4H_6, C_5H_8 y otros.

§ 34. Estructura de los alquinos. Isomería. Nomenclatura. *Estructura.* Un factor principal que caracteriza la esencia de los alquinos es el enlace *triple* carbono-carbono —C≡C—.

En la formación del triple enlace participan tres pares de electrones generalizados (*enlace hexaelectrónico*). Los átomos de carbono que forman el triple enlace se encuentran en estado de hibridación *sp*. Cada uno de ellos forma *dos* enlaces σ dirigidos bajo un ángulo de 180°. Dos orbitales *p* no híbridos de cada átomo de carbono están situados bajo un ángulo recto (90°) uno hacia otro y a los correspondientes orbitales del otro átomo. Estos apareadamente se recubren formando dos enlaces π que están dispuestos en dos direcciones mutuamente perpendiculares. El triple enlace es una conjugación de un enlace σ y de dos enlaces π. En la figura 23 está reflejada la disposición de los enlaces en la molécula del acetileno. Al formarse el triple enlace, los átomos de carbono se acercan aún más, que al formarse el doble enlace, la longitud del triple enlace carbono-carbono es de 0,120 nm.

En el estado de hibridación sp^3, sp^2 y sp de los átomos de carbono, la fracción de la componente *s* en los orbitales híbridos es diferente (${}^1/_4$, ${}^1/_3$, ${}^1/_2$, respectivamente). Mientras mayor sea la fracción de orbital *s* en estado híbrido, más unidos se encontrarán los enlaces electrónicos al núcleo de los átomos enlazados, más corto será el enlace, ya que el componente *s* esférico puede mantener el electrón cerca del núcleo en mayor grado que el componente *p*. En la serie $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ el radio covalente del carbono disminuye (0,077, 0,067, 0,060 nm).



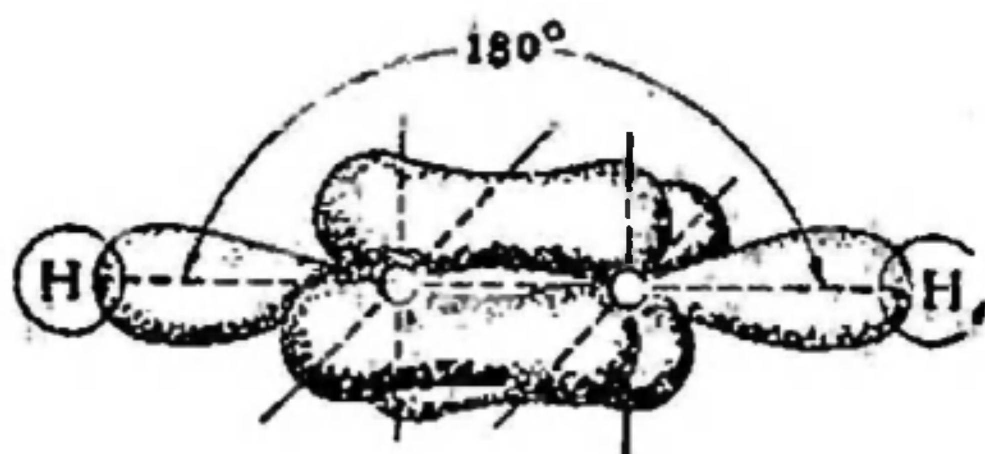
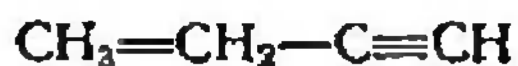


Fig. 23. Estructura del acetileno.

Isomería. La isomería de los alquinos está condicionada por la ramificación de la cadena carbonada y la posición del triple enlace: en esto, ellos se asemejan a los alquenos. Pero para los hidrocarburos acetilénicos no pueden existir isómeros *cis-trans* ya que dos enlaces σ, formados por átomos de carbono en estado de hibridación *sp* están dirigidos bajo un ángulo de 180°, o sea, descansan en una recta. Todos los cuatro átomos que componen el acetileno se encuentran en una línea, esta molécula es *lineal*.

Nomenclatura. El principio por el cual se construyen los nombres de los alquinos es igual al de los alquenos. Por la nomenclatura racional, los compuestos se miran como derivados del acetileno; por la nomenclatura internacional actual, el nombre de los alquinos tiene la terminación ino. Al confeccionar los nombres, es necesario escoger la cadena principal, el comienzo de la numeración lo determina el triple enlace. A continuación exponemos una serie de ejemplos de los compuestos, sus nombres derivados y entre paréntesis los nombres según la nomenclatura internacional actual:



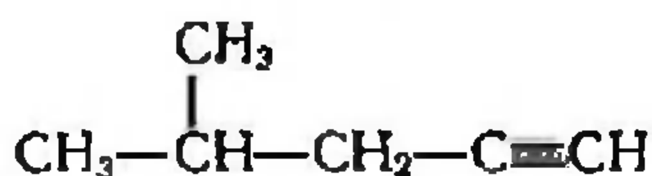
$CH_3{=}CH_2{-}C{\equiv}CH$

etilacetileno
(butino-1)



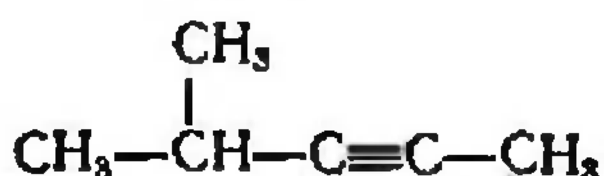
$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

dimetilacetileno
(butino-2)



$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}C{\equiv}CH$

isobutilacetileno
(4-metilpentino-1)



$CH_3{-}CH(CH_3){-}C{\equiv}C{-}CH_3$

metilisopropilacetileno
(4-metilpentino-2)

Si en una molécula existen a la vez un enlace doble y uno triple, entonces el comienzo de la numeración se determina por el doble enlace:



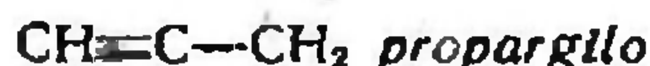
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{\equiv}CH$

hexeno-1-ino-5

Los radicales de los alquinos que con mayor frecuencia se encuentran son:



$CH{\equiv}C$ *etinilo*

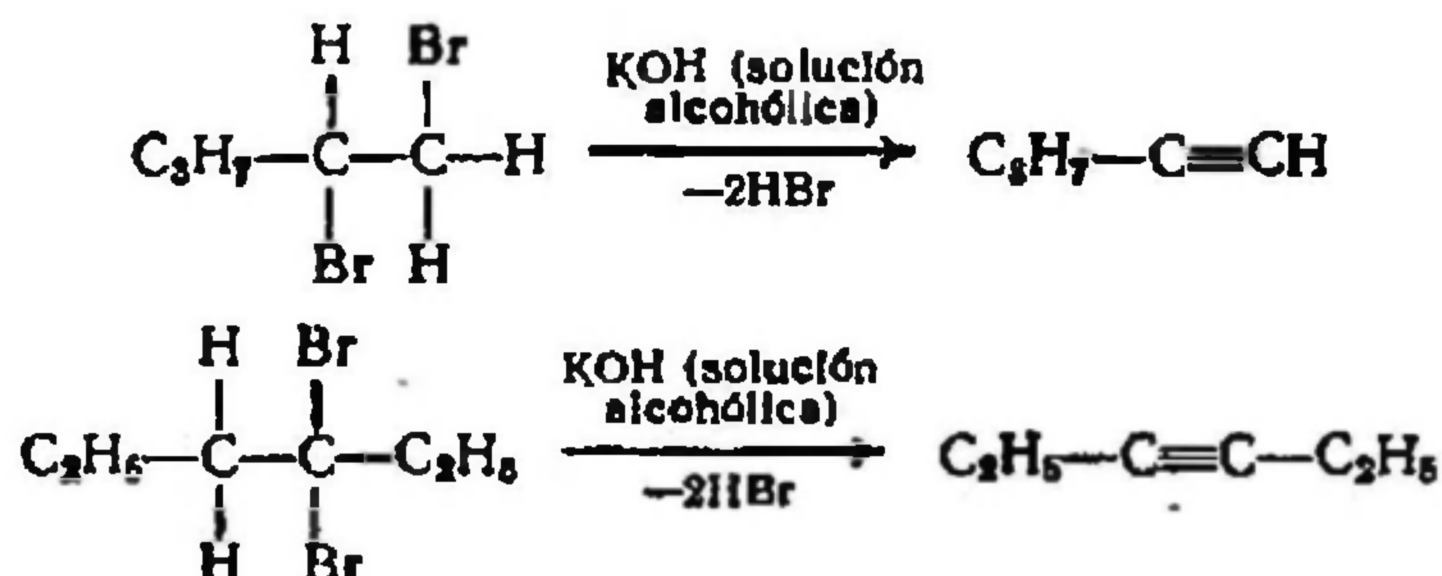


$CH{\equiv}C{-}CH_2$ *propargilo*

§ 35. **Métodos de obtención.** Los alquinos se pueden obtener por los siguientes métodos.

1. De los derivados dihalogenados de los alcanos, por el desprendimiento del halogenuro de hidrógeno bajo la acción de una solución alcohólica de potasa cáustica o amida de sodio.

Los derivados dihalogenados iniciales pueden tener átomos de halógenos en los átomos de carbono adyacentes o en un átomo de carbono:



$$C_3H_7-CH(Br)-CH_2Br \xrightarrow[-2HBr]{\text{KOH (solución alcohólica)}} C_3H_7-C\equiv CH$$

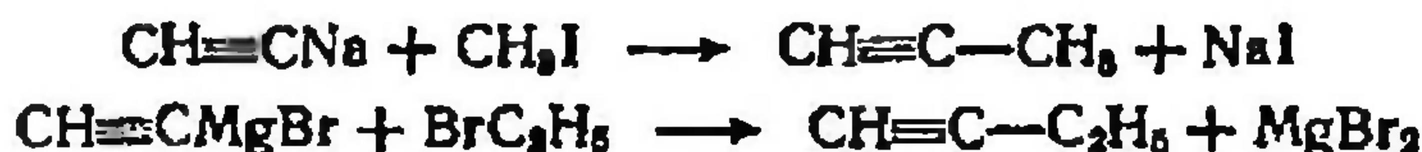
$$C_2H_5-CH_2-CBr_2-C_2H_5 \xrightarrow[-2HBr]{\text{KOH (solución alcohólica)}} C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5$$

Los derivados dihalogenados que contienen átomos de halógeno en los átomos de carbono adyacentes, a menudo se obtienen de la adición de un halógeno a las olefinas, por eso, este método tiene una particular importancia, él permite convertir los alquenos en alquinos:



$$CH_3-CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow{\text{KOH (solución alcohólica)}} CH_3-C\equiv CH$$

2. De los halogenuros de alquilos y de los acetiluros de sodio o de magnesio:



$$CH\equiv CNa + CH_3I \longrightarrow CH\equiv C-CH_3 + NaI$$

$$CH\equiv CMgBr + BrC_2H_5 \longrightarrow CH\equiv C-C_2H_5 + MgBr_2$$

Esta reacción permite transformar un alquino más simple en uno más complejo.

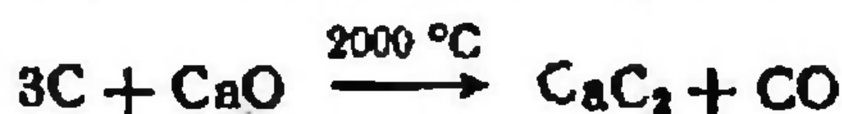
Los compuestos, que contienen en la molécula varios triples enlaces, pueden hallarse en las plantas umbelíferas compuestas. Por ejemplo, del girasol se extrae un hidrocarburo de color amarillo, el trideceno-1-pentaino-3, 5, 7, 9, 11:



$$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH{=}CH_2$$

Obtención del acetileno. El más importante de los alquinos es el *acetileno*, que se obtiene en la industria en cantidades grandiosas. Las fuentes de materia prima del acetileno son el carbón, el gas natural y el petróleo.

La calcinación del carbón en una mezcla con cal en los hornos eléctricos lo transforma en carburo de calcio:



$$3C + CaO \xrightarrow{2000\ °C} CaC_2 + CO$$

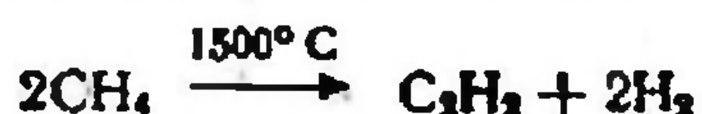
El agua, al descomponer el carburo de calcio, propicia la formación del acetileno:



$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH\equiv CH + Ca(OH)_2$$

Este método se utiliza lo mismo en los laboratorios que en la industria, donde fue introducido en el siglo pasado. El acetileno carburoso sirvió de materia prima para la industria de la síntesis orgánica en los países ricos en carbón (Alemania e Inglaterra). Sin embargo, la obtención de éste requiere grandes consumos de energía eléctrica, por lo que el acetileno carburoso resulta muy caro.

Un método más moderno parte del metano, convirtiéndolo en acetileno mediante el *craqueo térmico* o *electrocraqueo*:



$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} C_2H_2 + 2H_2$$

Otro método es la *pirólisis oxidante*, que es la quema del metano con una cantidad insuficiente de aire. Así se produce una oxidación parcial del metano, formándose hidrógeno y óxido de carbono. El calor de la reacción crea la temperatura indispensable para la descomposición del metano:



$$6CH_2 + O_2 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} 2CH{\equiv}CH + 2CO + 10H_2$$

El hidrógeno y el óxido de carbono se utilizan para la obtención de alcoholes.

De los homólogos del metano se forma el acetileno a una temperatura más baja:



$$C_2H_6 \xrightarrow{1200\ ^\circ C} C_2H_2 + 2H_2 \quad 2C_3H_8 \longrightarrow 3C_2H_2 + 5H_2$$

El gas natural o el petróleo sirven de materia prima en estos métodos. El acetileno que se obtiene de esta forma es más barato que el carburoso, sin embargo, la purificación de éste es un problema complejo, todavía no resuelto por completo.

El acetileno puede obtenerse por una síntesis directa de los elementos (Berthelot, 1862) al hacer pasar el hidrógeno por la llama de un arco eléctrico entre electrodos de carbón:



$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2$$

Este método no tiene importancia práctica. El acetileno se forma durante la destilación seca de muchas sustancias orgánicas, siempre está contenido en el gas de alumbrado que proviene de la hulla (gas de coque).

§ 36. Característica general de las propiedades físicas y químicas. *Propiedades físicas.* Los alquinos por sus propiedades físicas se asemejan a las olefinas y parafinas. Los alquinos inferiores C_2—C_4 son gases, los del C_5 a C_{16} son líquidos, y los superiores son cuerpos sólidos. Las temperaturas de ebullición y las densidades de los alquinos son algo superiores que en los correspondientes alquenos. Así, el etileno posee una temperatura de ebullición de —103 °C, el acetileno ebulle a —83,6 °C, el propileno y el metilacetileno, a —47 °C y —23 °C, respectivamente.

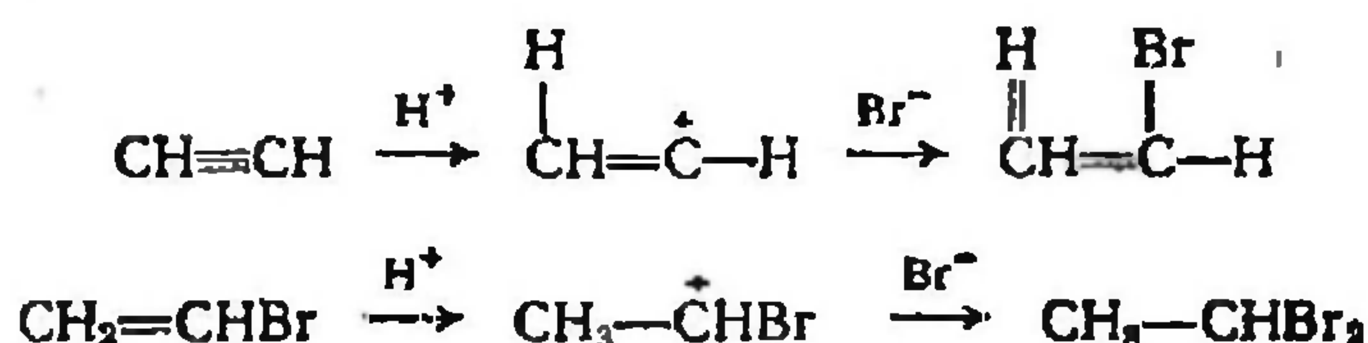
La solubilidad de los alquinos inferiores en el agua es algo superior que la de los alquenos y alcanos, sin embargo es aún muy pequeña.

Propiedades químicas. Las propiedades químicas de los hidrocarburos acetilénicos están condicionadas por la naturaleza del triple enlace, con las particularidades de los átomos de carbono en estado de hibridación *sp*.

La energía de formación de un triple enlace ($\sigma + 2\pi$) es de 810 kJ/mol. La diferencia entre energías de formación del acetileno y el etileno representa 190 kJ/mol, que es menor que la diferencia de energías de formación del etileno y el etano ($\sim$270 kJ/mol). Las reacciones típicas para el acetileno y sus homólogos, así como también para los compuestos no saturados, son las *reacciones de adición*.

Muchas de las reacciones de los alquinos son reacciones de adición electrofílica, que transcurren análogamente a las correspondientes reacciones de las olefinas, pero en dos fases consecutivas. Primeramente se produce la adición a un triple enlace con la formación de derivados de las olefinas, después la adición al doble enlace con la formación de derivados de las parafinas.

El mecanismo de la reacción en el ejemplo de la reacción del acetileno con el bromuro de hidrógeno puede representarse mediante el esquema:



La mayor insaturación de los alquinos, en comparación con los alquenos, al parecer, debería provocar una mayor facilidad de sus reacciones con electrofilos. Pero, ya que los electrones π del tirple enlace se concentran en los núcleos de los átomos de carbono y son menos accesibles a los ataques de los reactivos, entonces las reacciones típicas electrofílicas para los hidrocarburos acetilénicos van a transcurrir más lentamente que para las olefinas.

El triple enlace se oxida con mayor dificultad que el doble; esto permite oxidar selectivamente el doble enlace en presencia del triple. Pueden ser utilizados los mismos reactivos oxidantes, pero en condiciones más severas.

El triple enlace es térmicamente más estable en comparación con un enlace simple, lo que se confirma con la obtención del acetileno del metano y de sus homólogos en el craqueo térmico (1200—1500 °C) (véase § 35).

El aumento de la fracción del componente *s* en el orbital híbrido *sp* condiciona el aumento de la polaridad del enlace C—H,

ya que de esta manera aumenta la electronegatividad del átomo de carbono:

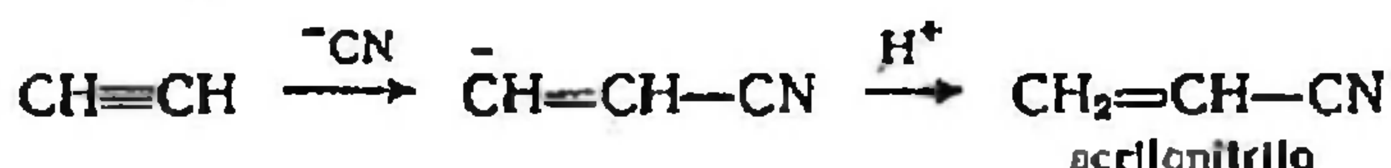
Hibridación	Fracción del orbital *s*	Electronegatividad relativa
sp_3	$^1/_4$	2,50
sp_2	$^1/_3$	2,62
sp	$^1/_2$	2,75

La fuerte polarización del enlace C—H en la molécula del acetileno, es causa de las propiedades ácidas del acetileno. La ruptura homolítica de los enlaces con la formación de radicales se dificulta, mientras que la ruptura heterolítica transcurre con mayor facilidad:

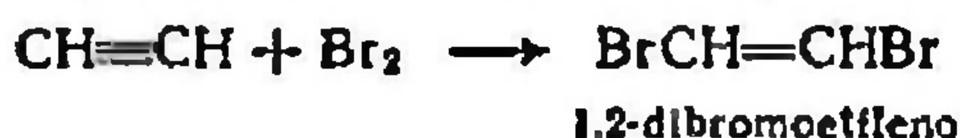


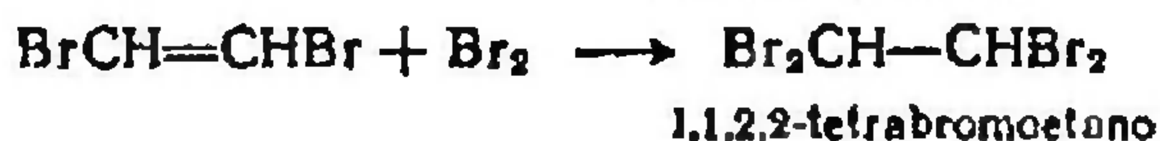
El acetileno, a diferencia del etano y del etileno, puede formar derivados metálicos, los acetiluros.

Para el acetileno son posibles también las reacciones con reactivos nucleofílicos, aunque éstas transcurren más lentamente que con los electrofílicos. Como ejemplo puede servir una reacción con cianuro de hidrógeno HCN:



§ 37. **Reacciones de los alquinos.** *Reacciones de adición.* 1. Adición de un halógeno. La reacción transcurre más lentamente que en caso de las olefinas. La decoloración del agua de bromo es la reacción cualitativa para los enlaces múltiples:

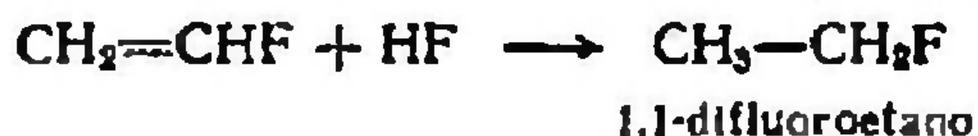




Al actuar el cloro, se forma el dicloroetileno ClCH=CHCl y después el tetracloroetano $Cl_2CH—CHCl_2$.

2. Adición de los halogenuros de hidrógeno. Los halogenuros de hidrógeno se adicionan al triple enlace con menor facilidad que al doble:



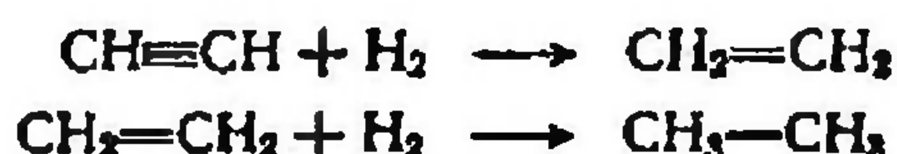


Esta reacción tiene particular importancia para la obtención del cloruro de vinilo.

Los acetilenos alquilsustituidos R—C≡CH adicionan el halogenuro de hidrógeno de acuerdo con la regla de Markóvnikov:



3. Hidrogenación. El triple enlace se hidrogeniza con más facilidad que el doble:



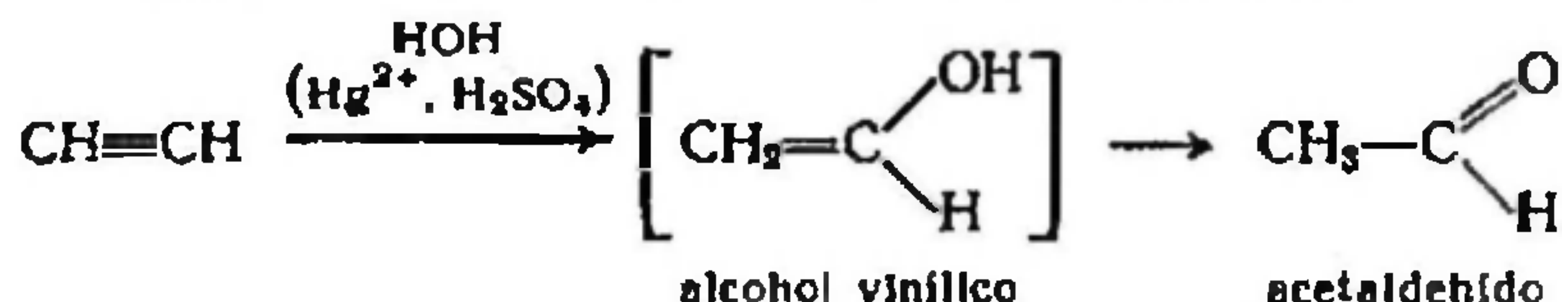
$$CH\equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2$$
$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

La reacción puede detenerse en la fase de la formación de la olefina.

Para hidrogenizar el triple enlace puede ser utilizado el hidrógeno en el momento del desprendimiento (litio o sodio en el amoníaco líquido). Es utilizable también la hidrogenación con el hidrógeno molecular sobre un catalizador de paladio en el carbonato de calcio o el níquel Raney. Los alquenos no se hidrogenizan en estas condiciones.

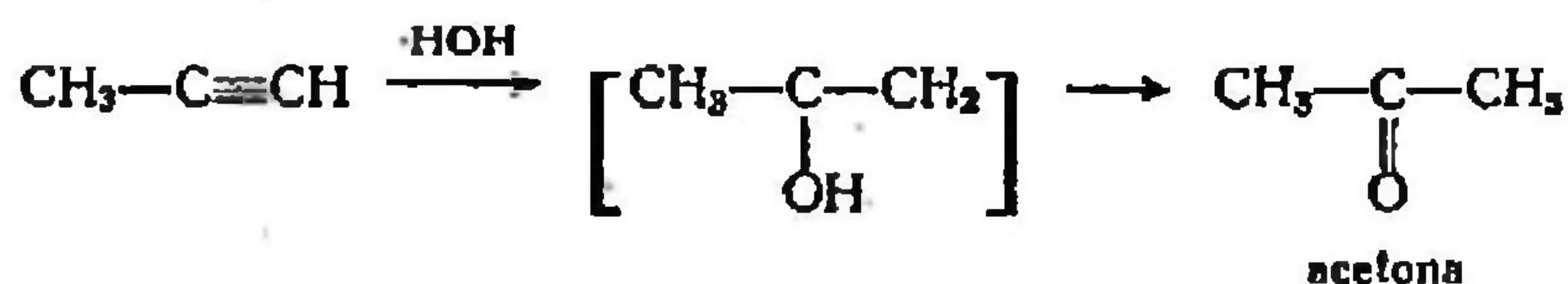
4. Hidratación (adición del agua). La reacción transcurre más fácilmente que con los alquenos. El ácido sulfúrico diluído y las sales de mercurio divalente sirven de catalizadores. Esta reacción fue descubierta por M. G. Kúcherov (1881).

Inicialmente se forma un producto inestable con un hidroxilo en el carbono que está unido al doble enlace (véase la regla de Eltékov, § 68), el cual se isomeriza en acetaldehído:



La reacción de Kúcherov tiene gran importancia industrial para la síntesis del acetaldehído, el cual se utiliza ampliamente para la obtención del ácido acético, alcohol etílico y otros productos de la síntesis orgánica.

Los homólogos del acetileno se hidratan con más facilidad que el mismo acetileno. La reacción transcurre de acuerdo con la regla de Markóvnikov, como resultado se forman las cetonas:



5. Adición del cianuro de hidrógeno. Este método se utiliza en la industria para la obtención de un producto importante, el acrilonitrilo:



$$CH\equiv CH + HC\equiv N \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} CH_2{=}CH{-}C\equiv N$$

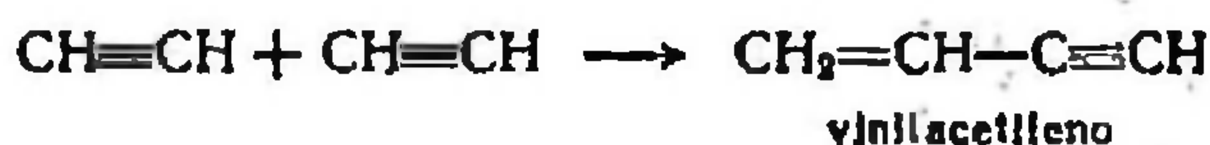
Gran importancia tienen las reacciones de adición de sustancias orgánicas al acetileno: los alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas y otras.

Oxidación. Los alquinos se oxidan fácilmente, además, el proceso a menudo va acompañado de la ruptura de la cadena carbo-

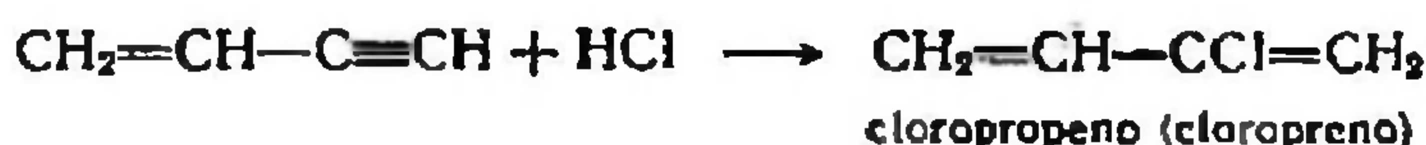
nada por el triple enlace. Al añadirles una solución de permanganato de potasio, los alquinos la decoloran con rapidez, lo que puede ser utilizado como una reacción cualitativa para el triple enlace.

Reacción de polimerización. Los alquinos pueden reaccionar entre sí bajo la influencia de catalizadores, formando, en dependencia de las condiciones, diferentes productos.

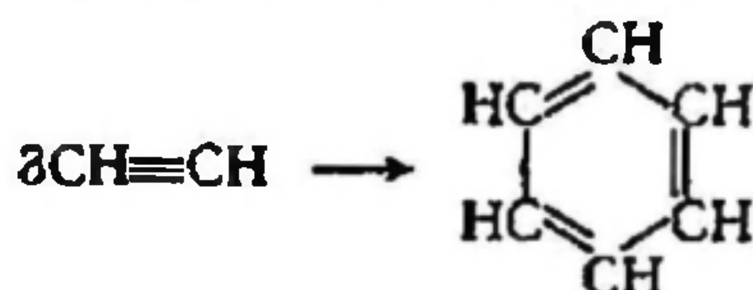
a) Dimerización del acetileno bajo la acción de una solución acuosa del monocloruro cuproso y el cloruro de amonio:



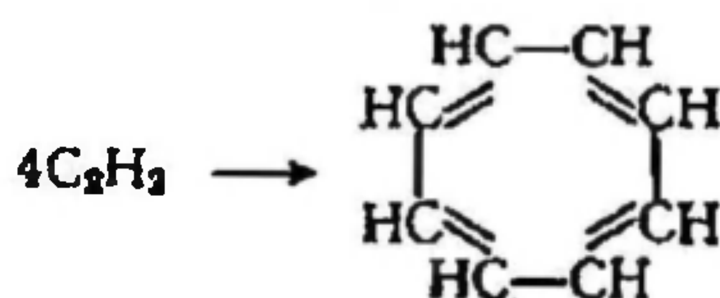
El vinilacetileno es muy activo; adicionando el cloruro de hidrógeno, forma el cloropropeno que es utilizado para la obtención del caucho sintético (véase § 186):



b) Al dejar pasar el acetileno sobre el carbón activado a 600 °C, se forma el benceno (N. D. Zelinski, B. A. Kazanski):



En la actualidad una reacción parecida con la utilización de catalizadores metálicos complejos, se emplea en la síntesis de un compuesto de ocho miembros con un ciclo no saturado nombrado *ciclooctatetraeno*:



c) En presencia del polvo de cobre a 300 °C, el acetileno se transforma en un producto de alto peso molecular en forma de polvo, el *cupreno*, que es un buen material electroaislante.

Reacción de sustitución del hidrógeno. El átomo de hidrógeno en la molécula del acetileno y en los derivados monoalquílicos R—C≡CH puede sustituirse por un metal.

Bajo la acción de bases fuertes, las amidas de los metales alcalinos en amoniaco líquido, se verifica la sustitución del hidrógeno por el metal alcalino y se forma un acetiluro:



El alquino interviene aquí como un ácido, y cede el protón a una base fuerte. Los *acetiluros* son productos parecidos a sales que se hidrolizan fácilmente con el agua. Las propiedades ácidas

del acetileno están expresadas más débilmente que las del agua, pero mucho más fuertemente que del etileno y del etano.

Al actuar los compuestos organomagnésicos, se forman los acetiluros magnésicos (por primera vez obtenidos en el año 1902 por Iotsitch):



$$R—C{\equiv}C—C + CH_3MgI \longrightarrow R—C{\equiv}C—MgI + CH_4$$

Los acetiluros magnésico y sódico, encuentran utilidad en diferentes síntesis. El antes mencionado carburo de calcio por su estructura, también es un acetiluro.

La reacción cualitativa del átomo de hidrógeno en el triple enlace, es la formación del acetiluro de plata, y también del acetiluro de cobre monovalente. Al hacer pasar el acetileno (y los hidrocarburos del tipo $R—C{\equiv}CH$) por una solución amoniacal de nitrato de plata o de monocloruro de cobre, se forman los precipitados característicos: $AgC{\equiv}CAg$ de color blanco y el $CuC{\equiv}CCu$ de color rojo pardo. En estado seco éstos son explosivos.

La solución amoniacal del nitrato de plata contiene el complejo amoniacato de plata $[Ag(NH_3)_2]OH$, que puede entrar en relación con el acetileno:



$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC{\equiv}CAg + 4NH_3 + 2H_2O$$

Análogamente la solución amoniacal del monocloruro cuproso contiene el complejo amoniacato de cobre $[Cu(NH_3)_2]OH$.

Esta reacción puede ser empleada para la separación de los hidrocarburos acetilénicos de las mezclas. Después de la sedimentación y separación de los acetiluros, los alquinos libres pueden regenerar con la acción de los ácidos minerales:



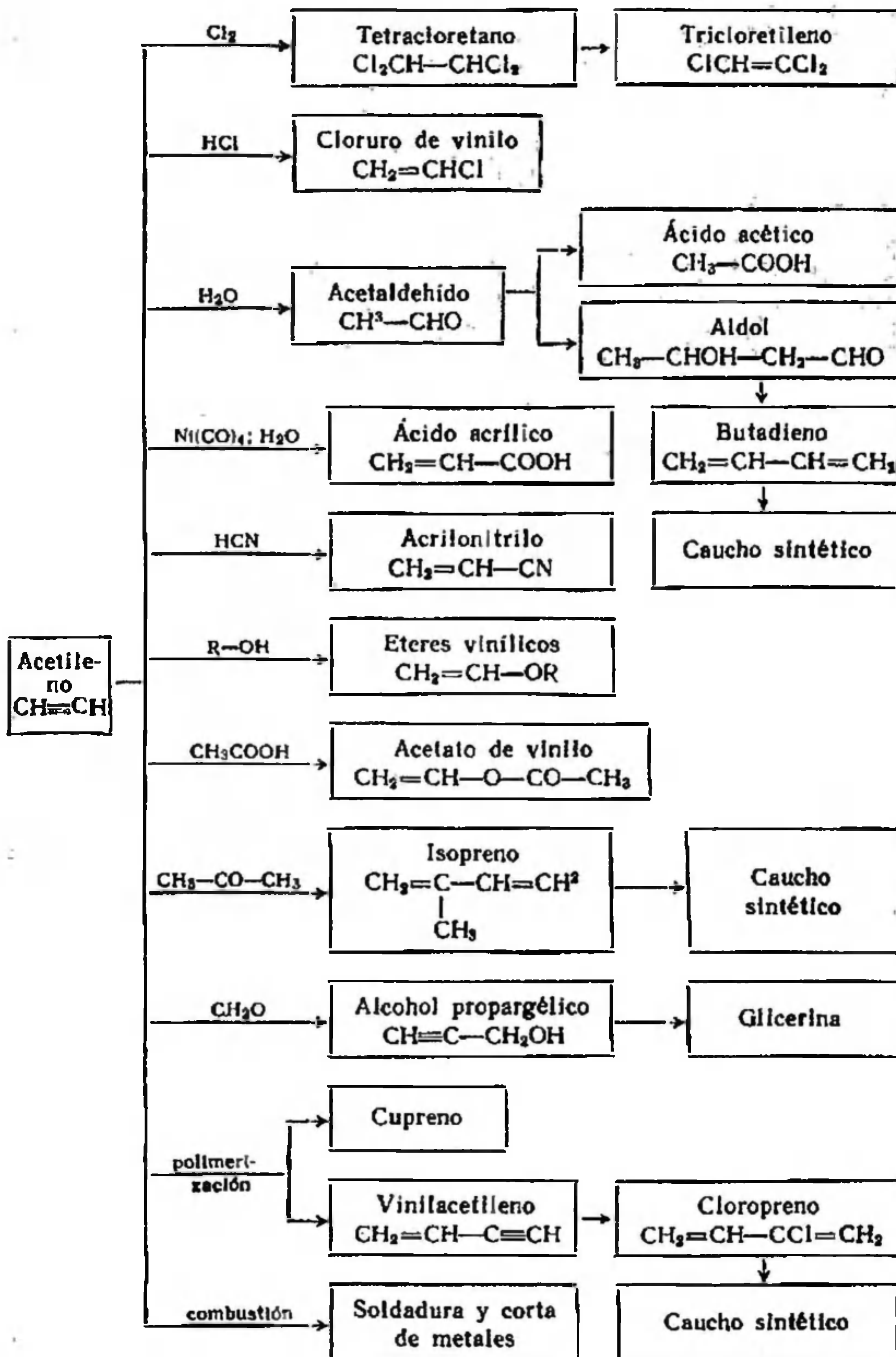
$$AgC{\equiv}CAg + 2HCl \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2AgCl$$

§ 38. Acetileno, sus propiedades y utilización. En forma pura el acetileno no tiene olor. El olor desagradable del acetileno obtenido de carburo de calcio, se explica por los residuos de sulfuro de hidrógeno y de fosfina.

En condiciones normales el acetileno se disuelve en igual volumen de agua, con aumento de la presión, la solubilidad aumenta. La mezcla del acetileno con el aire es explosiva, en amplios límites de concentración del acetileno, de 3 hasta 82%, por lo tanto, para trabajar con el acetileno se necesita gran precaución. El acetileno en forma de solución en la acetona (1 volumen de acetona a presión normal diluye 25 volúmenes de acetileno, a 12—15 kgf/cm², hasta 300 volúmenes) se guarda bajo presión en balones de acero que contienen un material poroso, amianto o kieselguhr.

El acetileno es un compuesto endotérmico. Para su formación se necesita gastar gran cantidad de energía; al quemar el acetileno se libera mucho calor (1300 kJ/mol). La temperatura de la

Esquema 2. **Utilización técnica del acetileno**



llama oxiacetilénica es aproximadamente de 300 °C, es decir, es superior a la de la combustión del etileno y el etano. A esta temperatura una parte del acetileno se descompone en elementos formando unas pequeñas partículas luminosas brillantes. En el siglo XIX, los faroles de carburo se utilizaban para alumbrar las calles y las plazas. Los faroles de los carruajes y de las bicicletas también trabajaban con acetileno. Los quemadores oxicetilénicos en la actualidad se utilizan para la soldadura y corte de los metales. La llama del acetileno con insuficiente oxígeno desprende intensamente humo.

A base del acetileno se desarrollaron muchas ramas de la industria de la síntesis orgánica.

Gran importancia en el desarrollo de la química de los acetilenos la tienen los trabajos de los científicos soviéticos. El papel más relevante pertenece aquí a A. E. Favorski (1860—1945) y a su escuela: fue elaborado un nuevo método (sin mercurio) de obtención del acetaldehído, nuevos métodos de obtención de los compuestos de alto peso molecular: el caucho sintético, los plásticos, la goma de pegar universal (goma de Nazárov), sustancias medicinales (el bálsamo de Shostakovski).

Son de gran interés las reacciones del acetileno y las de los hidrocarburos acetilénicos con las cetonas. Por ejemplo, por la reacción del acetileno con la acetona puede obtenerse el isopreno, que es el producto inicial para la obtención del caucho sintético.

Un gran aporte en la química del acetileno lo hicieron también los trabajos de N. D. Zelinski y V. A. Kazanski.

En el esquema 2 están mostradas las síntesis industriales más importantes a base del acetileno. Algunas de ellas serán comprendidas totalmente después de estudiar las otras clases de compuestos orgánicos.

Es necesario señalar que la serie de productos químicos que se obtienen del acetileno, pueden sintetizarse también a través del etileno, siendo este método a menudo más económico.

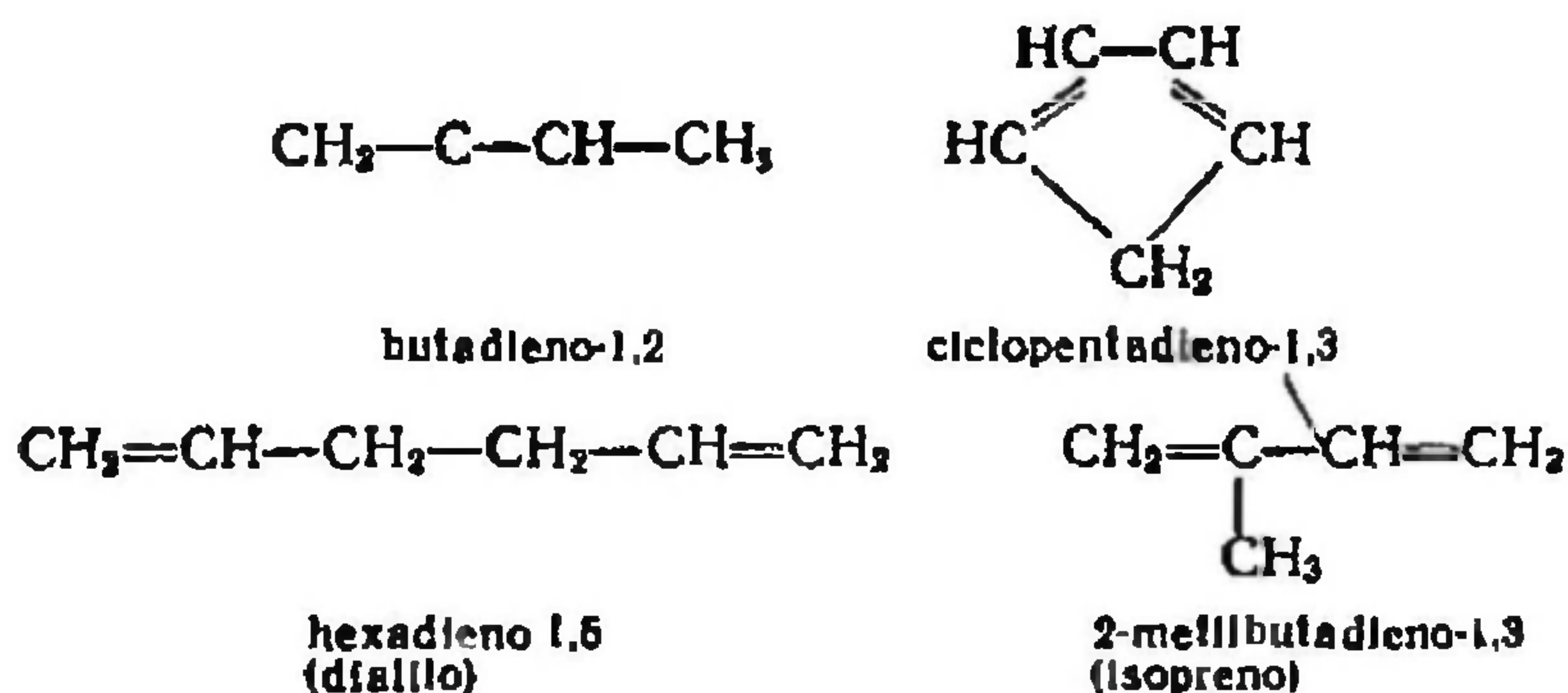
CAPITULO 6

Hidrocarburos diénicos

Los compuestos que contienen las cadenas carbonadas con dos dobles enlaces, se nombran diénicos. Los hidrocarburos de este tipo con cadena abierta reciben el nombre de alcadiénicos y los cíclicos, el nombre de cicloalcadiénicos.

§ 39. Isomería. Nomenclatura y clasificación. La fórmula general de los alcadienos es C_nH_{2n-2} (como la de los acetilenos). Por consiguiente, los compuestos con dos dobles enlaces son isómeros a los compuestos con un enlace triple.

La isomería de los compuestos diénicos a su vez está condicionada por la estructura del esqueleto carbonado y la distribución relativa de los dobles enlaces. En los nombres, la posición de cada doble enlace se determina con cifras. Antes de la terminación **eno**, que simboliza el doble enlace, se pone el numeral griego **di** y así se forma la terminación **dieno**. Muchos hidrocarburos diénicos tienen nombres triviales. Pongamos una serie de ejemplos (entre paréntesis están dados los nombres triviales):



La presencia de dos dobles enlaces en la molécula y su posición relativa en consecuencia de su mutua influencia, se refleja en las propiedades de los compuestos. Esta influencia es más fuerte cuando los dobles enlaces se encuentran cerca uno del otro.

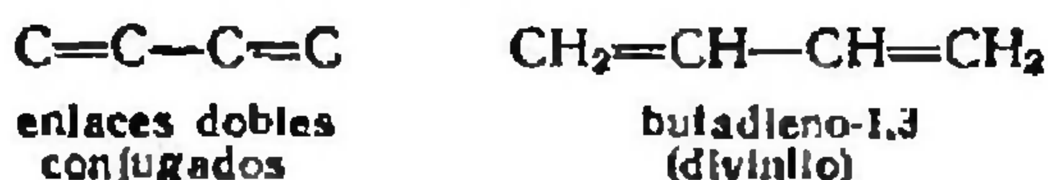
Por la disposición mutua de los dobles enlaces se diferencian los siguientes hidrocarburos diénicos

Los *dienos con dobles enlaces cumulativos*, contienen dobles enlaces seguidos (posición 1,2):

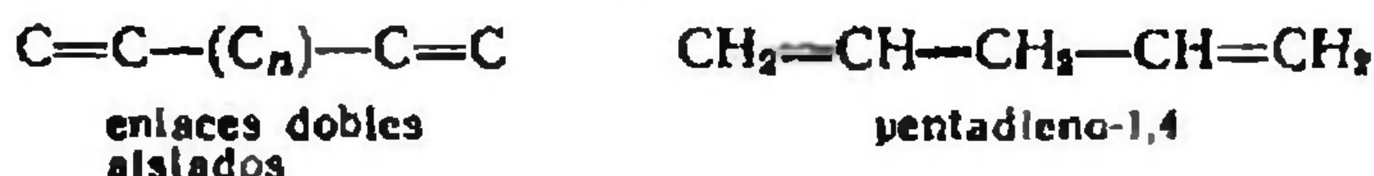


Los compuestos de este tipo son inestables y han sido poco estudiados.

Los *dienos con dobles enlaces conjugados*, son aquellos que tienen los dobles enlaces en la posición 1,3:



Los *dienos con dobles enlaces aislados* son aquellos cuyos dobles enlaces están separados por uno o más átomos de carbono:



Los compuestos, en que las moléculas poseen los dobles enlaces alejados unos de otros, no se diferencian por sus propiedades químicas de los alquenos. Las reacciones de adición transcurren en éstos de igual manera que en las olefinas, pero en la reacción pueden entrar dos moléculas del reactivo. Los dobles enlaces en semejantes compuestos reaccionan independientemente unos de otros, por eso ellos se denominan aislados.

§ 40. Compuestos con dobles enlaces conjugados. *Naturaleza de los dobles enlaces conjugados*. Un ejemplo típico de compuesto con dobles enlaces conjugados, es el butadieno-1,3 $CH_2=CH-$ $-CH=CH_2$. En la molécula del butadieno todos los átomos de carbono se encuentran en estado de hibridación sp^2, éstos descansan en un plano. El orbital molecular consta de cuatro orbitales de electrones π paralelos unos a otros y que están perpendiculares al plano en el cual descansan los núcleos de los átomos de carbono (fig. 24).

En la interacción de las nubes móviles de los electrones π de los dos enlaces conjugados, surge una nube única π-electrónica que abarca todos los cuatro átomos de carbono. Los electrones π aislados no se consolidan por parejas en enlaces determinados, sino deslocalizados, o sea, distribuidos por todos los enlaces que se encuentran en conjugación, simples y múltiples. La densidad electrónica máxima se forma entre los átomos de carbono 1—2 y 3—4, y la mínima entre los átomos 2 y 3 (véase fig. 24).

La influencia mutua de los enlaces conjugados se revela en algunas igualaciones de las distancias internucleares. La longitud del enlace central (entre los enlaces múltiples) es más corta que la de los ordinarios enlaces σ, y los enlaces múltiples son algo

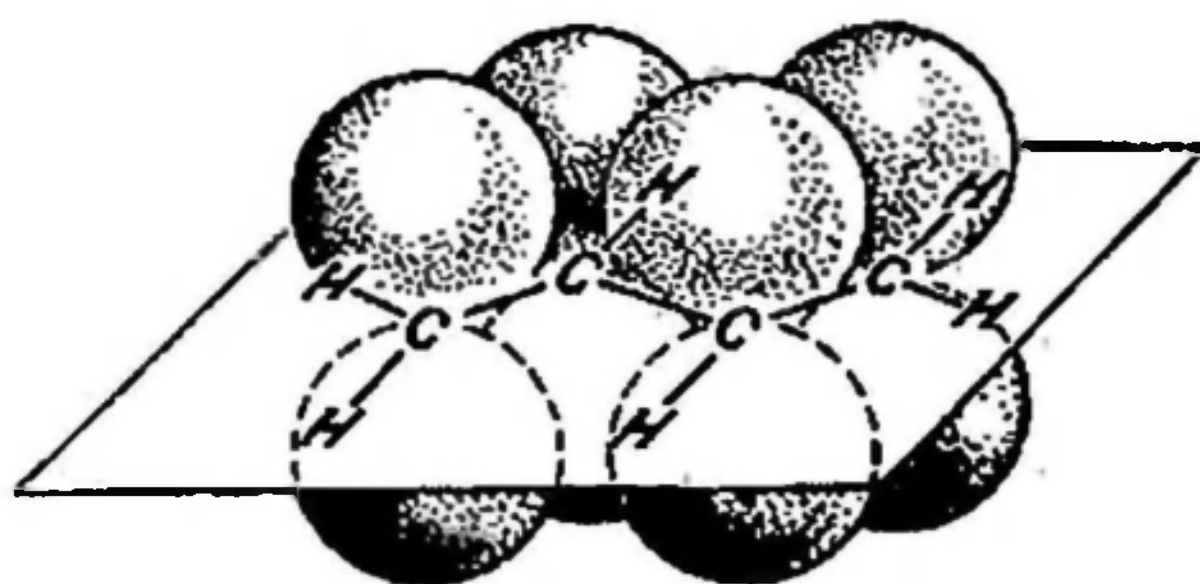
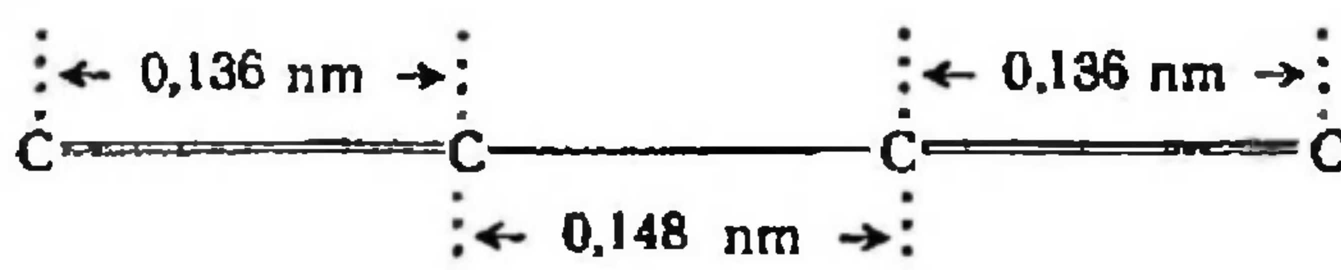


Fig. 24. Estructura del butadieno.

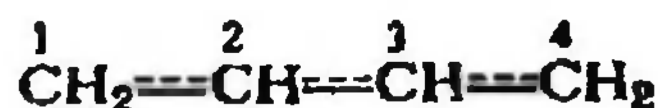
más largos que el doble enlace común (la longitud del enlace C—C común es igual a 0,154 nm y la del doble enlace común es de 0,133 nm):



De ésta forma, los tres enlaces que unen los cuatro átomos de carbono, no son realmente simples, ni realmente dobles.

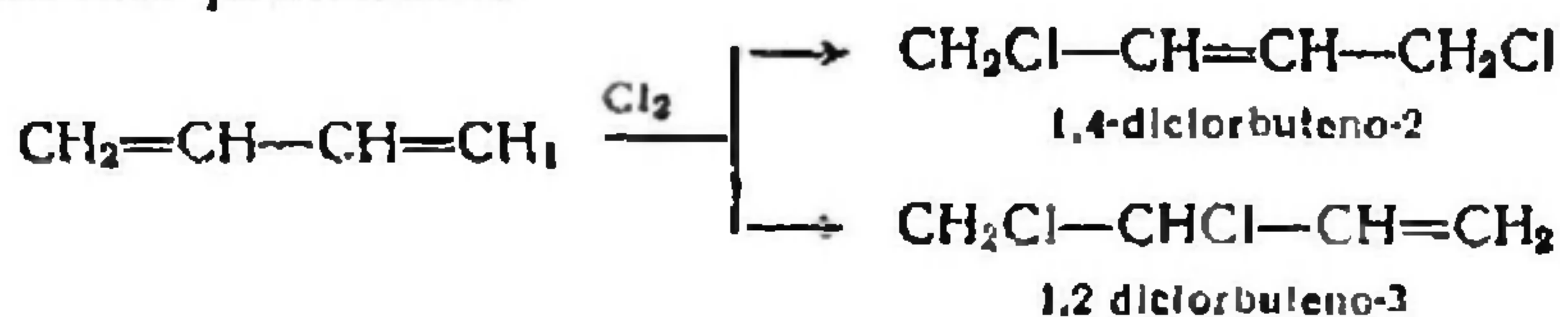
La conjugación condiciona alguna *dualidad de enlace* de los átomos de carbono, que formalmente están unidos por un enlace σ (*enlace múltiple no enteriza*).

La estructura del butadieno, puede transmitirse con más exactitud no con la fórmula tradicional, sino expresando con líneas de puntos la distribución de los electrones π entre todos los enlaces C—C:



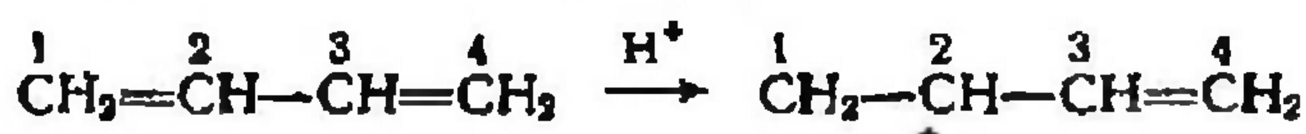
La cantidad de energía en la molécula, al formarse los enlaces conjugados, disminuye, por eso el *compuesto con dobles enlaces conjugados es el más estable de los dienos.*

Particularidades químicas de los dienos conjugados. En el sistema de enlaces conjugados los dos centros no saturados funcionan como un todo entero. Las reacciones de adición al sistema de dobles enlaces conjugados pueden ocurrir de dos maneras: en las posiciones extremas del sistema, es decir, las posiciones 1,4, con la formación de un nuevo enlace doble entre los átomos 2 y 3, o por uno de los dobles enlaces, mientras que el otro enlace queda intocable. El primer tipo se denomina adición 1,4, y el segundo, adición 1,2. Así, por ejemplo, al adicionarse el cloro al butadieno se forman dos productos:



Observemos el curso de la adición a un sistema conjugado, en el ejemplo de la interacción del butadieno con el cloruro de hidrógeno.

Como todas las reacciones ordinarias de adición al doble enlace carbono-carbono, el proceso transcurre por el mecanismo electrofílico y comienza por la adición del protón por medio de los electrones π del doble enlace (*primera fase*). La adición ocurre en correspondencia a la regla de Markóvnikov:

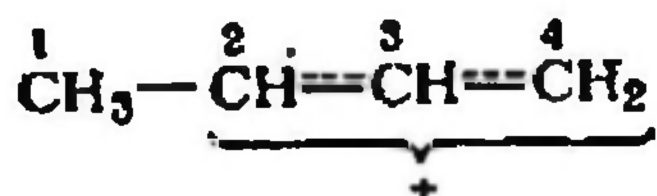


En el ion carbonio que se forma, la carga positiva no se concentra en el carbono C_2, ya que en vecindad con la carga positiva se encuentra el enlace doble junto a sus electrones π móviles. La atracción de los electrones conlleva a su traslación al centro de la molécula, y la carga se traslada al átomo C_4, que ha sido privado de un electrón al trasladarse el doble enlace. De esta forma surge el $CH_3—CH=CH—CH_2$. Sin embargo, la interacción en ése de la carga positiva y los electrones π del doble enlace debe contribuir a la transformación inversaria en el catión inicial con una carga en el átomo C_2. Evidentemente el estado más estable va a ser el intermedio entre los estados extremos, que están expresados con ambas fórmulas. Esto se refleja condicionalmente, escribiendo ambas fórmulas y uniéndolas con una flecha en dos direcciones:

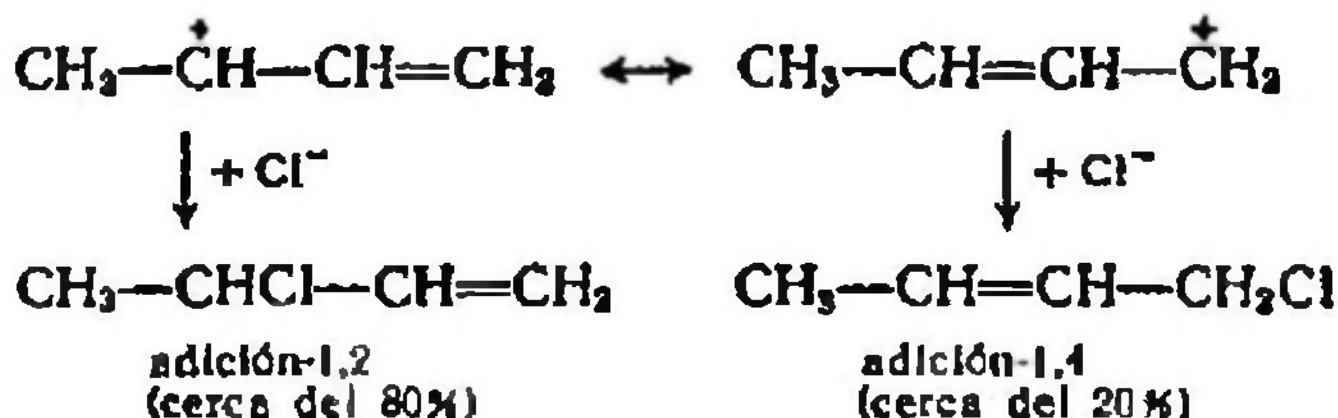


Las estructuras, nombradas *mesómeras*, son aquellas en que la verdadera distribución de los electrones es intermedia entre las fórmulas corrientes descritas, y las fórmulas que limitan el estado de la mesomería se denominan *límites*.

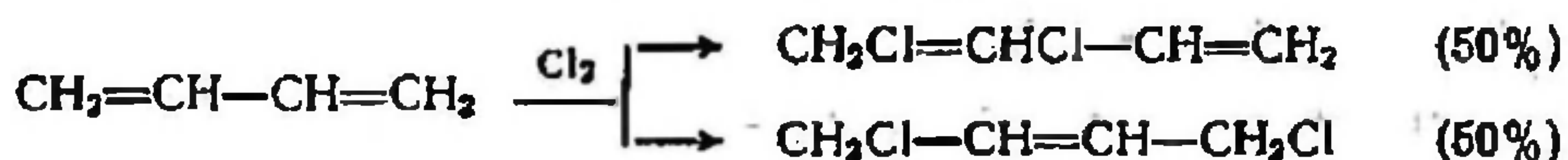
Para subrayar con más claridad el carácter intermedio de la distribución de los electrones, puede emplearse también otra forma de escritura:



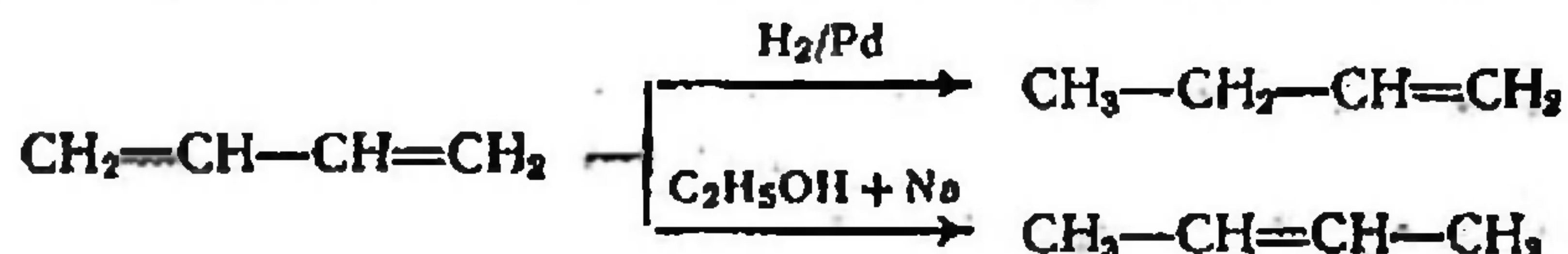
En el ion carbonio que se forma la carga positiva no esté localizada. Los átomos de carbono 2 y 4 poseen un déficit de electrones y el ion de cloro puede atacar a cualquiera de éstos (*segunda fase*):



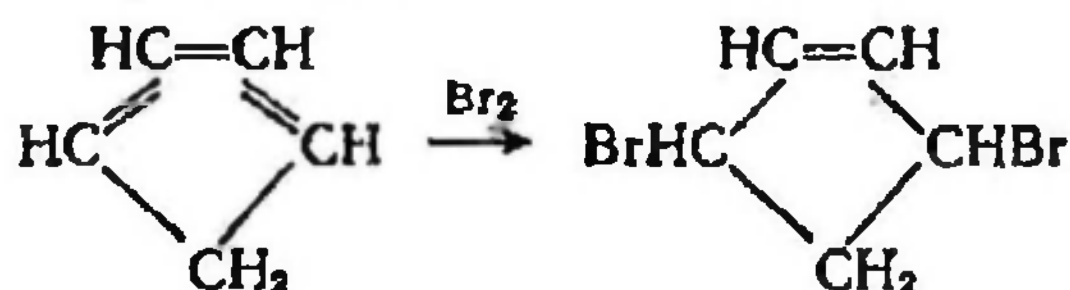
Análogamente transcurren las reacciones de adición de otros halogenuros de hidrógeno, del cloro, bromo e hidrógeno en la hidrogenación catalítica. El resultado concreto (preferentemente en una u otra dirección) depende de la naturaleza del reactivo y de las condiciones de la reacción. Pongamos varios ejemplos:



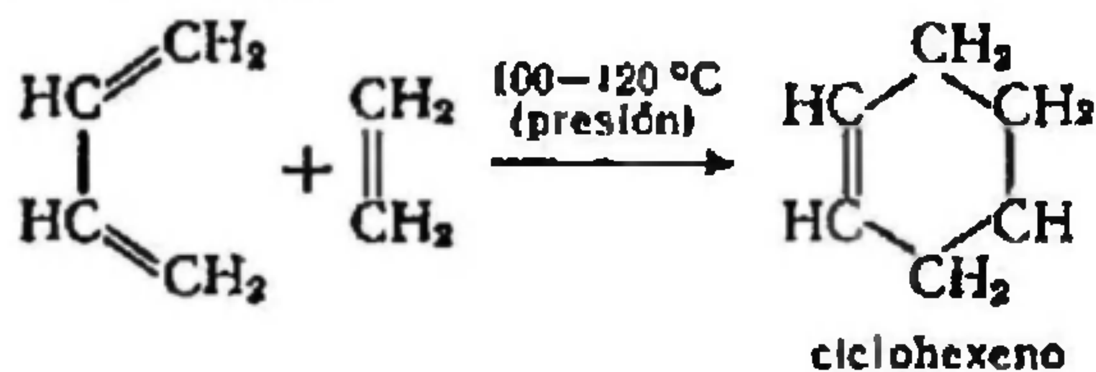
La adición del hidrógeno al butadieno en dependencia de las condiciones puede también ocurrir en las posiciones 1,2 ó 1,4:



El ciclopentadieno, que es un dieno cíclico conjugado, adiciona el bromo sólo en la posición 1,4:

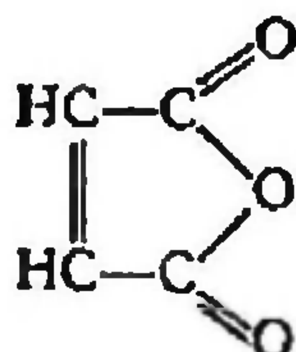


Una reacción muy importante en la Química sintética es la *síntesis diénica*, que es la adición-1,4 de un alqueno a un sistema conjugado (reacción de Diels-Alder, 1928). El dieno actúa conjuntamente con los compuestos que contienen un doble enlace activo, o sea, con los *dienófilos*:

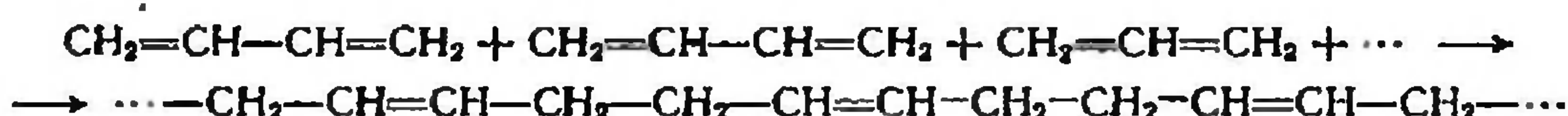


ciclohexeno

El rendimiento del ciclohexeno es pequeño. Pero, si el dienofilo no es el etileno, sino uno compuesto que tiene grupos que activan el doble enlace (nitrilo, aldehído, anhídrido y otros) entonces la reacción transcurre rápido y en condiciones más suaves. La reacción que estudiamos tiene importancia no sólo para la síntesis de los ciclos de seis miembros, sino también para la identificación de los hidrocarburos diénicos. El *anhidrido maleico* es un dienofilo característico, éste es un reactivo para el doble enlace conjugado:



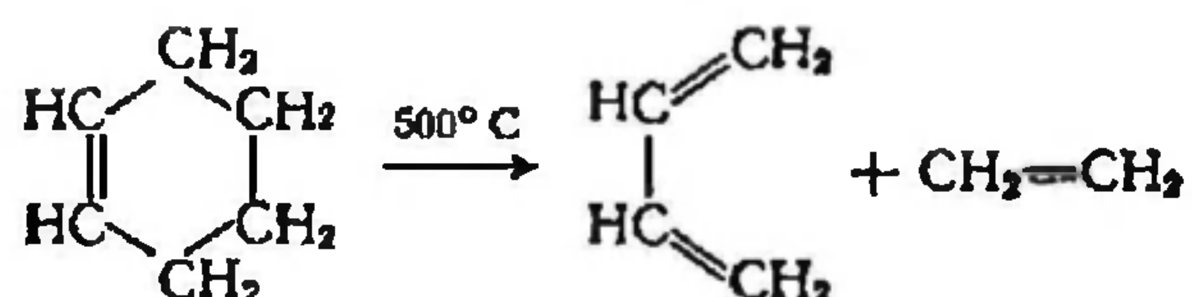
Los compuestos con enlaces dobles conjugados se inclinan hacia las reacciones de *polimerización*. Como ejemplo puede servir la polimerización del butadieno mediante la adición-1,4:



Las reacciones de polimerización son muy importantes en la práctica, con su ayuda se obtienen distintos cauchos sintéticos. Más detalles sobre las reacciones de polimerización del butadieno, véase § 186.

§ 41. Butadieno, isopreno y ciclopentadieno. El *butadieno 1,3* (divinilo) es el primer representante de la serie homóloga de los dienos conjugados y el más importante. Este es un gas fácil de licuar (temperatura de ebullición es de 45 °C), con un olor desagradable característico.

En los laboratorios es cómodo obtener el butadieno por el método elaborado por N. D. Zelinski, haciendo pasar los vapores del ciclohexeno sobre un alambre incandescente:



Este por su contenido es un proceso contrario en comparación con el de la síntesis diénica estudiado anteriormente. El butadieno se forma bajo la acción de altas temperaturas y de muchos otros hidrocarburos. Por eso él siempre se encuentra en los productos obtenidos en la elaboración del petróleo a altas temperaturas (pirólisis).

El butadieno se obtiene también en grandes cantidades en la industria, ya que sirve de materia prima para la producción del caucho sintético. Para ello se emplean diferentes métodos.

1. Del alcohol etílico por S. V. Lébedev (1879—1934). El proceso consiste en una simultánea deshidrogenación, condensación y deshidratación del alcohol que se efectúan sobre un catalizador mixto (óxido de cinc y óxido de aluminio con pequeñas adiciones de otras sustancias).



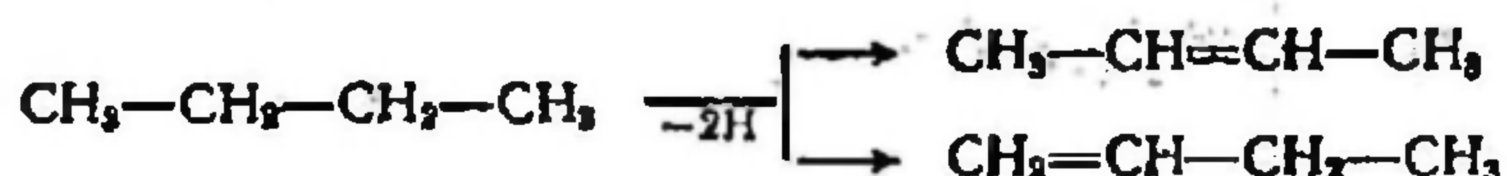
Basándose en este método a principio de los años 30 en la URSS fue organizada la primera en el mundo producción a gran escala de caucho sintético a partir de butadieno. Ya que en la actualidad el alcohol para fines técnicos se obtiene de materia prima no alimenticia, es que la síntesis industrial del butadieno del alcohol ni ahora ha perdido su importancia, aunque se han

elaborado otros métodos basados en la utilización de los productos de la elaboración del petróleo o del carbón (acetileno).

2. Deshidrogenación de los butilenos (600 °C, catalizador, óxido de cromo sobre el óxido de aluminio):



Como materia prima sirve la fracción butano-butilénica de los gases de craqueo y también el gas natural del petróleo. El butano que se halla en esta materia prima, también se deshidrogeniza y forma los butilenos:



3. Del acetileno (por varios métodos), por ejemplo, a través del acetaldehído:

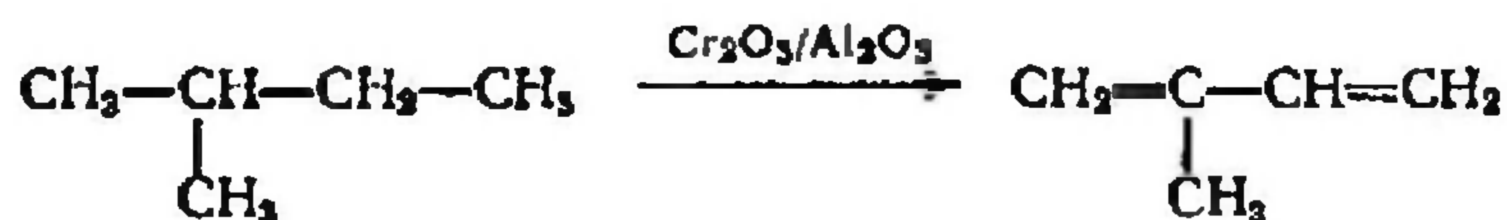


4. De los productos de la pirólisis del petróleo se separa el butadieno mediante la extracción con disolventes especiales, por ejemplo, la dimetilformamida $H—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—N(CH_3)_2$.

2-Metilbutadieno-1,3 (*isopreno*) es un líquido, la temperatura de ebullición es de 34 °C. El isopreno, en la Naturaleza no se encuentra solo pero los compuestos cuyos cadenas están constituidas por eslabones isoprénicos, están ampliamente difundidos en el mundo animal y vegetal. Estos son nombrados compuestos isoprénicos. A este tipo de compuestos pertenece el caucho sintético; que es un polímero natural, cuya molécula está formada por eslabones del isopreno (véase § 186). Los terpenos son también compuestos isoprénicos importantes (véase § 180).

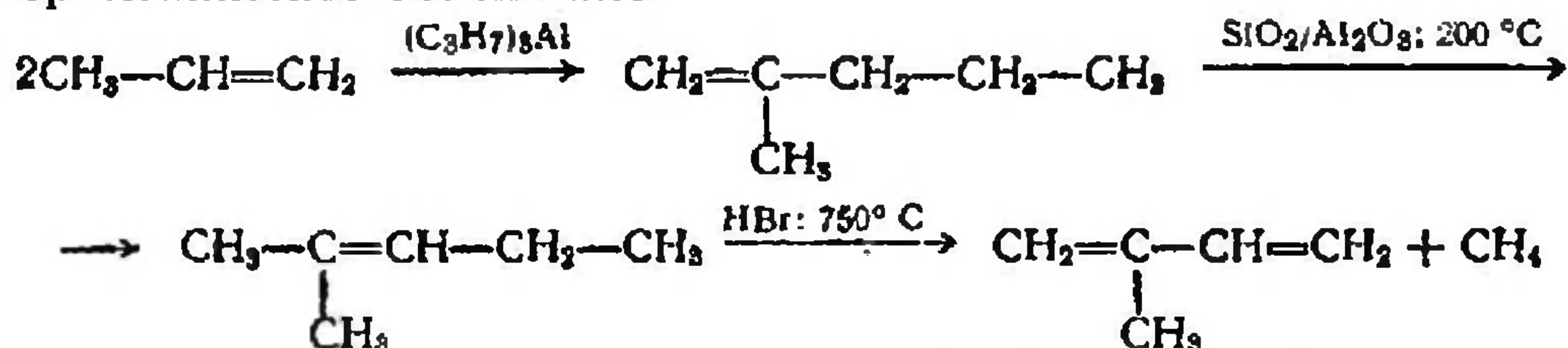
El isopreno en forma pura fue obtenido por primera vez al calentar el caucho natural, sin entrada de aire (destilación en seco). En la actualidad son conocidos más de 20 métodos para su síntesis, aunque sólo algunos han alcanzado importancia industrial.

1. Deshidrogenación del isopentano (550 °C y baja presión):



El isopentano es separado de las fracciones del petróleo y también se obtiene por la isomerización catalítica del pentano normal.

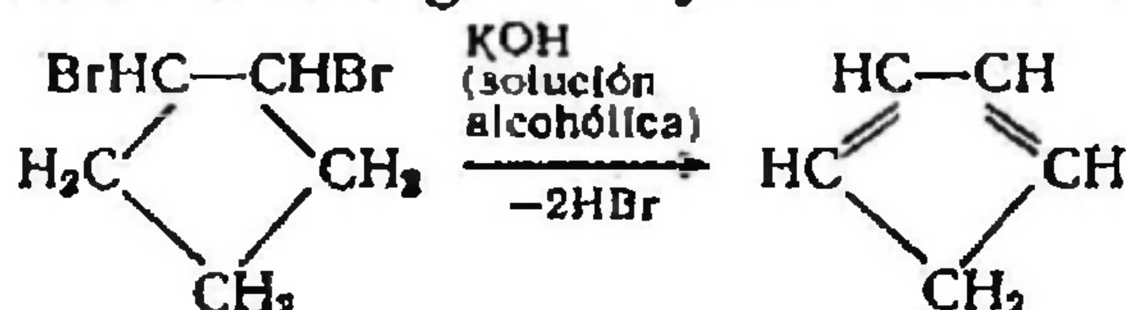
2. Dimerización del propileno con la posterior isomerización y desprendimiento del metano:



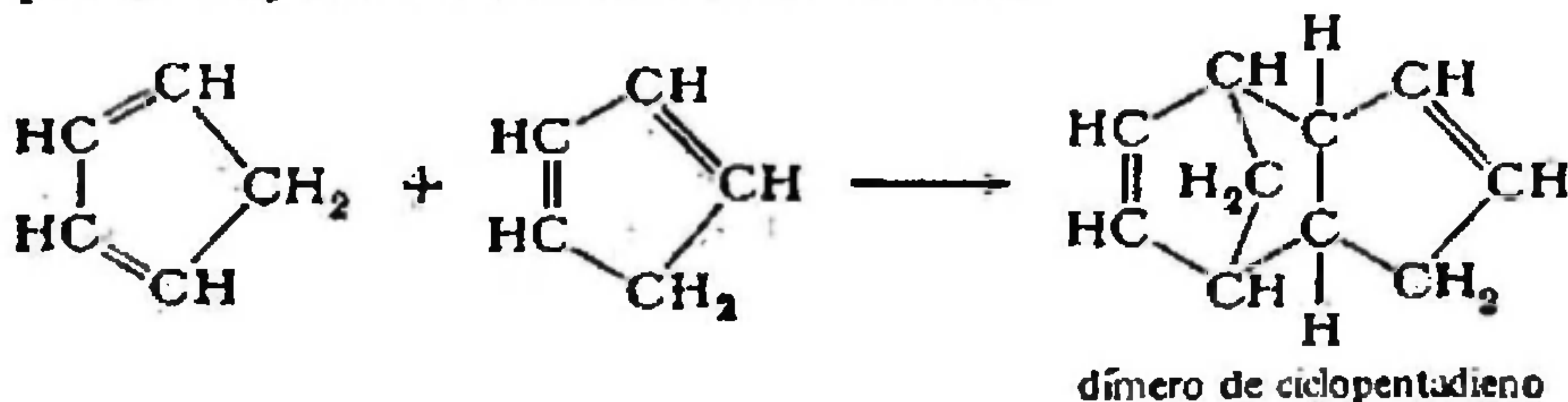
La primera etapa de esta interesante síntesis, la dimerización del propileno, es semejante a la dimerización del isobutileno examinada anteriormente (véase § 32). Para su realización se emplea un catalizador organometálico, el tripropilaluminio $(C_3H_7)_3Al$; la segunda etapa, la isomerización del dímero sobre un catalizador, va acompañada de una transferencia del doble enlace; la tercera, que es la etapa más peculiar, se realiza al hacer pasar el producto rápidamente (0,1 s) por una zona caliente; de catalizador sirve el bromuro de hidrógeno.

Los métodos de obtención del isopreno por medio de la condensación del acetileno con la acetona y del isobutileno con el formaldehido están descritos en el capítulo que trata sobre los aldehidos y las cetonas.

El *ciclopentadieno-1,3* es un líquido, con una temperatura de ebullición de 42,5 °C. Se forma en la pirólisis de los hidrocarburos del petróleo y en la coquefacción del carbón de piedra. Puede sintetizarse a partir del 1,2-dibromciclopentano, con el desprendimiento del bromuro de hidrógeno bajo la acción de bases fuertes:



El ciclopentadieno tiene gran importancia en la Química sintética. Esta sustancia con facilidad se polimeriza y habitualmente se conserva en forma de un dímero más estable. La reacción transcurre por el esquema de la síntesis diéntica:



Al calentar el dímero del ciclopentadieno se divide en dos monómeros.

La propiedad característica del ciclopentadieno, que lo diferencia de otros compuestos con dobles enlaces, es el carácter ácido de los átomos de hidrógeno de los grupos CH_2: estos átomos pueden sustituirse por un metal. En la reacción de ciclopentadieno con el sodio metálico pulverizado en xileno hirviendo se forma el ciclopentadieno de sodio C_5H_5Na.

CAPITULO 7

Hidrocarburos aromáticos

BENCENO Y SUS DERIVADOS

Al comienzo de la segunda mitad del siglo XIX se nombraron aromáticas las sustancias extraídas de sustancias olorosas naturales: de las resinas vegetales, bálsamos, inciensos, aceites etéreos. Estos compuestos se contraponían a los compuestos alifáticos, a los cuales pertenecían las grasas y otras sustancias. En la actualidad el concepto de aromaticidad en el sentido químico, no tiene ninguna relación con el olor. A las aromáticas pertenecen las sustancias, cuyas moléculas tienen una agrupación cíclica estable con un carácter particular de enlace. La química de los compuestos aromáticos es ante todo la química del benceno y sus derivados y también de los derivados de naftaleno, el antraceno y otros.

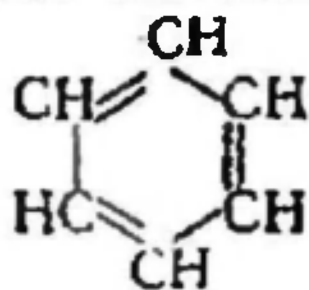
La singularidad de las propiedades químicas de los compuestos aromáticos, como también su multiplicidad y importancia indujeron a muchos científicos a estudiar este tipo de compuestos. El descubrimiento de la Naturaleza de la aromaticidad, jugó un importante papel en el desarrollo de la Química teórica y aplicada.

§ 42. Estructura del benceno. Naturaleza del estado aromático.

Estructura del benceno. El benceno C_6H_6, representante más simple de todos los hidrocarburos aromáticos, fue descubierto por Faraday en el año 1825 en el gas de alumbrado. En el año 1845 Hofmann consiguió aislarlo del alquitrán de hulla.

Es posible que ninguna sustancia haya llamado tanto interés de los investigadores, como el benceno, una sustancia por su composición poco complicada.

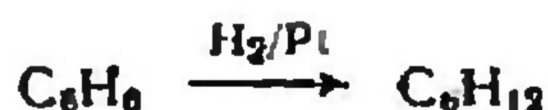
De las numerosas fórmulas estructurales, propuestas para el benceno en los años 60 del siglo pasado, la más exitosa resultó la fórmula de Kekulé (1865) de acuerdo a la cual el benceno representaba un hidrocarburo cíclico de seis miembros con tres dobles enlaces conjugados, nombrado ciclohexatrieno-1,3,5.



Esta estructura reflejó correctamente la equivalencia de todos los seis átomos de hidrógeno del benceno y algunas otras particularidades de esta sustancia. Sin embargo, la fórmula de Kekulé no ha podido explicar por qué el benceno no tiene las propiedades de un hidrocarburo no saturado.

El benceno no da las reacciones que son características a los compuestos no saturados, no decolora el agua de bromo ni la solución alcalina del permanganato de potasio. En lugar de esto, al actuar el bromo, ocurre una reacción de sustitución del hidrógeno, que es característica de los compuestos saturados, y se forma el brombenceno C_6H_5Br; al actuar el ácido nítrico, el hidrógeno se sustituye por un grupo nitro y se forma el nitrobenceno $C_6H_5NO_2$.

A pesar de todo, en condiciones determinadas son posibles las reacciones de adición. En la deshidrogenación catalítica la molécula del benceno adiciona seis átomos de hidrógeno formando el ciclohexano:



$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2/Pt} C_6H_{12}$$

Con una fuerte iluminación el benceno adiciona seis átomos de cloro formando el hexaclorciclohexano $C_6H_6Cl_6$. El benceno también reacciona con el ozono formando triozónidos inestables.

De los ejemplos anteriormente expuestos podemos detectar que el benceno puede manifestar insaturación, pero en las condiciones frecuentes esta calidad está debilitada. Es característica la estabilidad térmica del benceno (hasta 900 °C) y de sus derivados, la facilidad de la formación de éstos y la influencia específica del núcleo aromático sobre las propiedades de los sustituyentes que están unidos a él.

Sólo el desarrollo de las representaciones electrónicas y mecánico-cuánticas sebre los enlaces químicos, permitió esclarecer las particularidades de los compuestos aromáticos.

La energía de una molécula de benceno se puede determinar por diversos métodos. Todos éstos demuestran que una molécula real de benceno posee menos energía, que si ésta fuera el ciclohexatrieno (fórmula de Kekulé), donde los electrones están fuertemente adheridos a los dobles y simples enlaces. El calor de combustión, calculado para la fórmula de ciclohexatrieno, es igual a 3453 kJ/mol, pero se ha hallado experimentalmente que éste para el benceno es de 3303 kJ/mol, es decir, es menor en 150 kJ/mol.

La hidrogenación de un doble enlace aislado en el ciclohexeno o de un doble enlace de un alqueno, transcurre con desprendimiento de energía. La hidrogenación misma del benceno requiere consumo de energía. Los enlaces carbono-carbono en la molécula del benceno se diferencian por su estabilidad, se necesita gastar una energía considerable para su ruptura. La molécula del benceno es estabilizada, de medida de su estabilidad sirve la *energía de conjugación*. Determinada por diferentes métodos, ésta es cerca de los 150 kJ/mol. La formación de los compuestos aromáticos

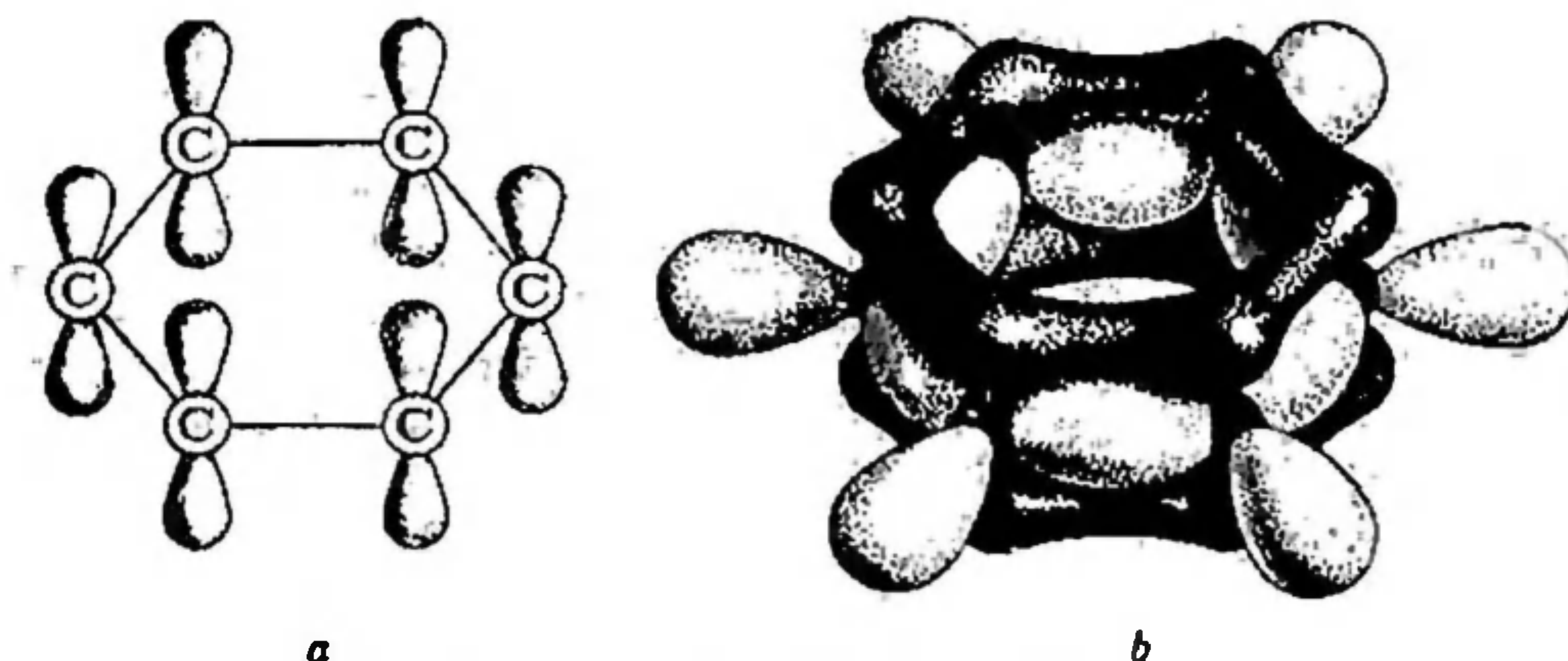
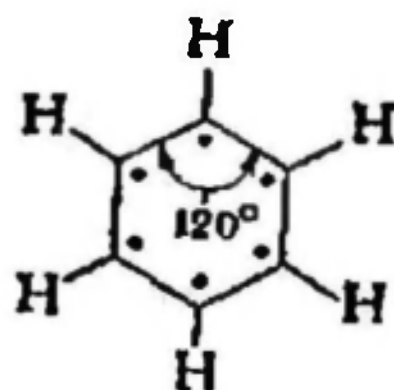


Fig. 25. Modelo de los enlaces σ y π en el benceno:
a — enlaces σ y nubes π—electrónicas separadas; b — enlaces σ (claros) y electrones π deslocalizados (oscuros).

partiendo de los no aromáticos, va acompañada de desprendimiento de energía.

Naturaleza del estado aromático. El benceno es el más vivo ejemplo de sustancia, en la cual se ha efectuado una deslocalización de los electrones.

En la molécula del benceno, todos los enlaces carbono-carbono están equilibrados, las longitudes de todos los enlaces son iguales (0,139 nm). Esta es una molécula plana, donde los seis átomos de carbono están unidos en un ciclo hexagonal regular. Todos los átomos de carbono en el ciclo del benceno se hallan en un estado de hibridación sp^2. Cada uno de ellos forma tres enlaces σ ordinarias (dos enlaces C—C y un enlace C—H) con un ángulo entre ellos de 120°, entregando en esto tres electrones de valencia; el cuarto electrón de cada átomo de carbono no está fijado. Los orbitales de todos los seis electrones *p* son perpendiculares al plano del anillo y mutuamente paralelos (fig. 25, *a*). Cada electrón *p* del átomo de carbono dado interactúa con los electrones *p* de los átomos contiguos de carbono. Todos éstos están distribuidos simétricamente alrededor del anillo y se mueven por él. De esta manera, seis electrones π no están localizados en parejas, como sucede durante la formación de los enlaces simples y dobles, sino que forman un sistema π común y se efectúa la *conjugación circular*:



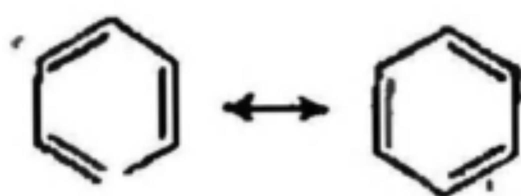
La distribución de la densidad electrónica en el ciclo del benceno establecida por métodos roentgenográficos, certifica que esta

densidad realmente está distribuida de manera uniforme, es decir, no existen en el núcleo del benceno enlaces simples, ni dobles, — todos los enlaces son iguales. En la fig. 25, *b* se muestra el modelo de los enlaces σ y π del benceno. Con un color más oscuro está representado el sistema de los electrones π que forma como una envoltura exterior del ciclo de seis miembros, con un color más claro están reproducidos los orbitales que tienen hibridación sp^2, con la ayuda de los cuales se efectúan los enlaces σ con los átomos de carbono e hidrógeno.

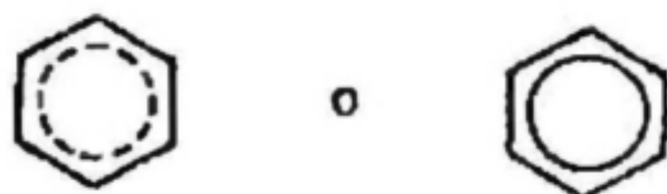
De la condición obligatoria de la completa deslocalización de los electrones, π, es decir, de una completa conjugación, sirve la estructura plana de las moléculas cíclicas y un determinado número de electrones π: en el ciclo bencénico éste es igual a seis (*sexteto aromático*).

De esta forma, la molécula del benceno es un ciclo estable, simétrico, de seis miembros, — grupos CH iguales, que descansan en un plano y se encuentran unidos por el sistema de enlaces aromático.

La verdadera estructura del ciclo bencénico es *mesómera*, o sea, intermedia entre dos fenómenos limitantes expresadas así:



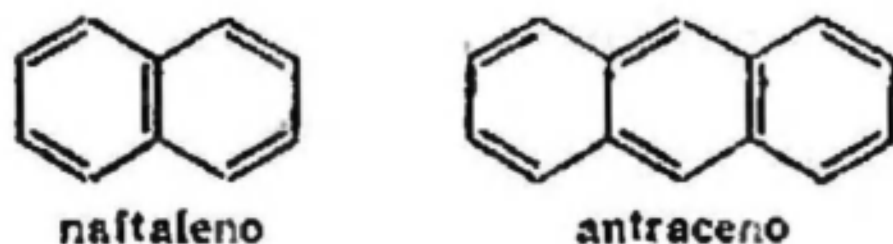
Para designar el benceno pueden utilizarse una de las fórmulas que indiquen el carácter intermedio de los enlaces:



Sin embargo, a menudo para representar condicionalmente la molécula del benceno, se utiliza la fórmula de Kekulé, no olvidando sus defectos.

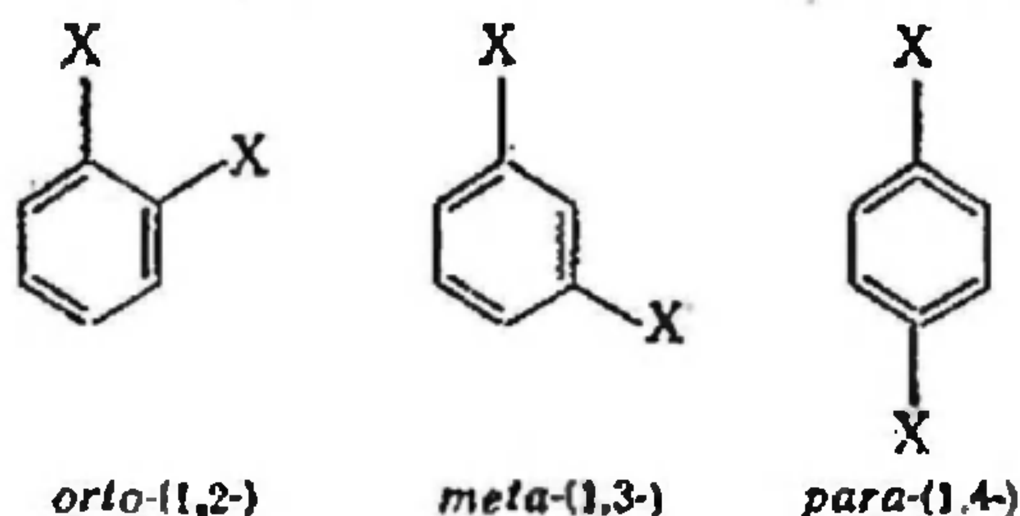
Existe una regla (Hückel 1931), por la cual la *estabilidad aromática la poseen los sistemas cíclicos poliénicos simétricos con un número de electrones* π, igual a $4n + 2$, donde $n = 0, 1, 2, 3$, etc. Por consiguiente, la aromaticidad la poseen los sistemas con 2, 6, 10, 14, etc. electrones π.

El naftaleno y antraceno son ejemplos de sistemas aromáticos con 10 y 14 electrones π:



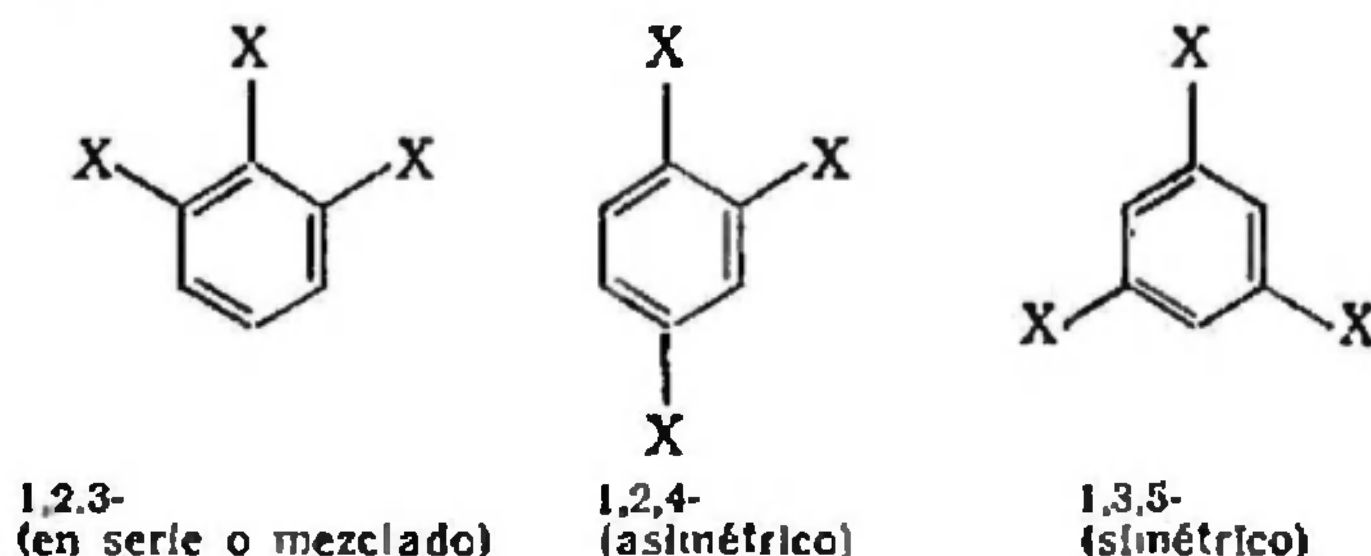
Estos compuestos pertenecen a los hidrocarburos aromáticos multinucleares (véase §§ 51, 52).

§ 43. Isomería de los derivados del benceno. Nomenclatura de los hidrocarburos aromáticos. *La isomería de los derivados del benceno.* Los derivados monosustituidos del benceno no tienen isómeros, ya que todos los átomos de carbono en el benceno son equivalentes. Los bencenos disustituidos existen en forma de tres isómeros que se diferencian por la disposición mutua de los sustituyentes. La posición del sustituyente se indica con la ayuda de los prefijos *orto-*, *meta-* y *para-* o se designa con cifras:



orto-(1,2-) *meta*-(1,3-) *para*-(1,4-)

Los bencenos trisustituidos con sustituyentes iguales tienen tres isómeros

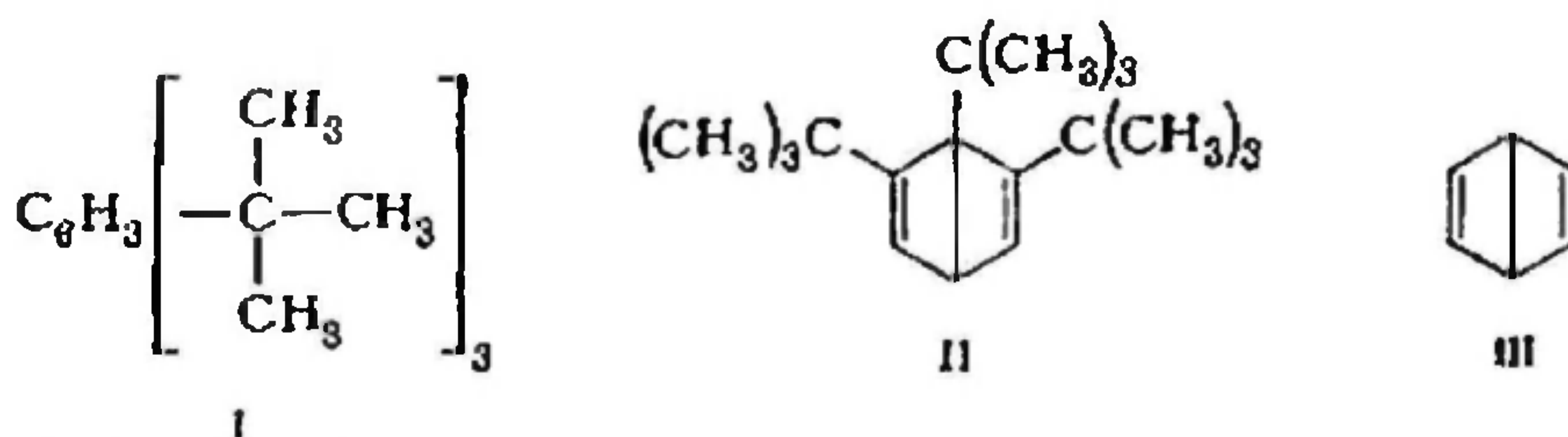


1,2,3- (en serie o mezclado) 1,2,4- (asimétrico) 1,3,5- (simétrico)

así como también los tienen tetrasustituidos con sustituyentes iguales. Y por fin, los compuestos penta-y hexasustituidos con sustituyentes iguales que no tienen isómeros (por la misma razón que los monosustituidos).

Las investigaciones en los últimos años (los años 60) condujeron a la obtención de los *isómeros de valencia* del benceno. Esta isomerización puede ocurrir debido a la redistribución de los enlaces en la molécula, o sea, mediante la redistribución de los electrones. Ya que la molécula del benceno es estable, entonces su isomerización puede ocurrir bajo la influencia de una gran cantidad de energía.

Mediante la irradiación con la luz ultravioleta del tri-*terc*-butilbenceno I fue obtenido el compuesto que tiene la estructura II:

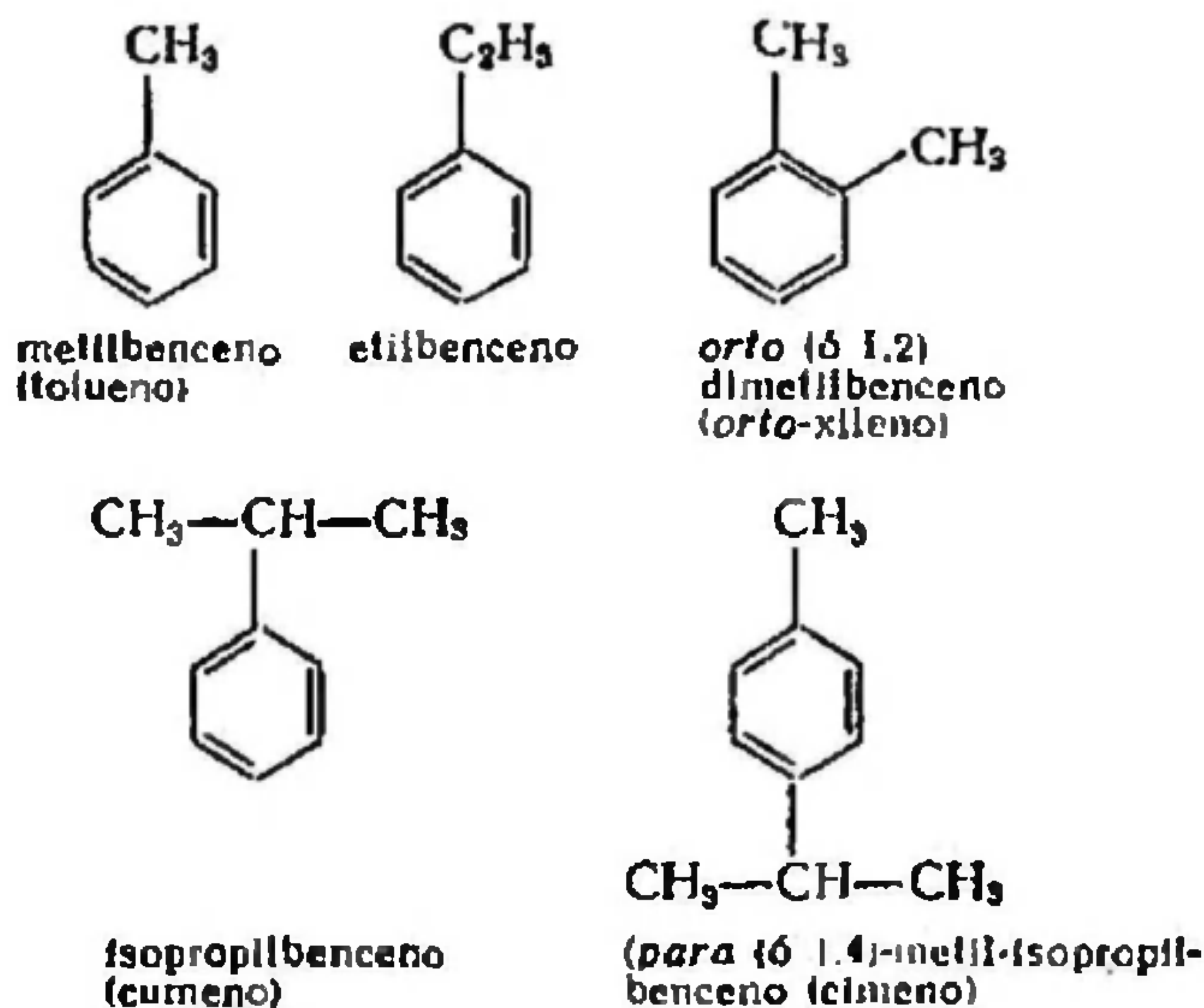


Posteriormente fue extraído el hidrocarburo dicíclico III, *benceno de Dewar* C_6H_6. Este compuesto recibió ese nombre a consecuencia de la semejanza de su fórmula a la fórmula del benceno, propuesta en el año 1965 por Dewar.

El benceno de Dewar se diferencia del benceno por el cacrácter de los enlaces entre los átomos de carbono y también por las propiedades químicas. Al calentarlo hasta 90 °C, éste rápidamente se isomeriza (a temperatura ambiente, paulatinamente) convirtiéndose en benceno.

Los derivados del benceno, que pueden considerarse como productos de la sustitución de los átomos de hidrógeno del benceno por los radicales alquílicos, reciben el nombre de *homólogos del benceno*. La fórmula general de estos hidrocarburos es C_nH_{2n-6}. Los sustituyentes hidrocarbúricos pueden ser también radicales no saturados (alquenílicos, alquinílicos). En las moléculas de los hidrocarburos "bencénicos" se diferencian dos partes: el núcleo bencénico y la cadena lateral. La isomería de estos compuestos está condicionada por la estructura de los radicales, sus tamaños y disposición.

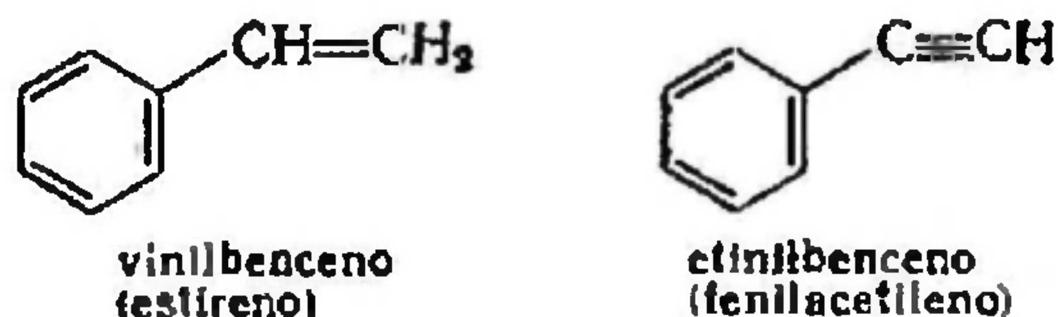
Nomenclatura. Los nombres de los hidrocarburos de la serie bencénica se forman partiendo de los nombres de los radicales de la cadena lateral y añadiéndoseles la terminación benceno. Para muchos de ellos se emplean nombres triviales (están dados entre paréntesis):



metilbenceno (tolueno) — etilbenceno — *orto* (ó 1,2) dimetilbenceno (*orto*-xileno)

isopropilbenceno (cumeno) — (*para* (ó 1,4)-metil-isopropilbenceno (cimeno)

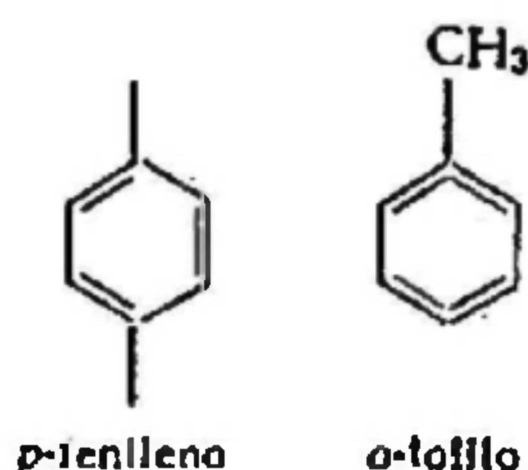
Pueden utilizarse también formas cortas de escribir la estructura. Por ejemplo, 1,2-dimetilbenceno $C_6H_4(CH_3)_2$-1,2, etc. Ejemplos de nombres de derivados de benceno con cadenas laterales no saturadas son:



vinilbenceno (estireno) — etinilbenceno (fenilacetileno)

El nombre general de los hidrocarburos aromáticos es *arinos*. El nombre de los radicales aromáticos es *arilos*. Ejemplos de

radicales son: C_6H_5 fenilo; $C_6H_4<$ fenileno (*o-*, *m-*, *p-*); $CH_3C_6H_4$ tolilo (*o-m-p-*); $C_6H_5CH_2$ bencilo; $C_6H_5CH<$ bencilideno. Por ejemplo:



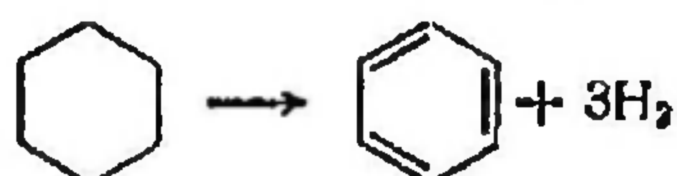
p-fenileno o-tolilo

(El nombre *fenilo* proviene del nombre antiguo del benceno, *fen*).

§ 44. Métodos de obtención de los homólogos del benceno. Los hidrocarburos aromáticos pueden sintetizarse partiendo de compuestos aromáticos y no aromáticos.

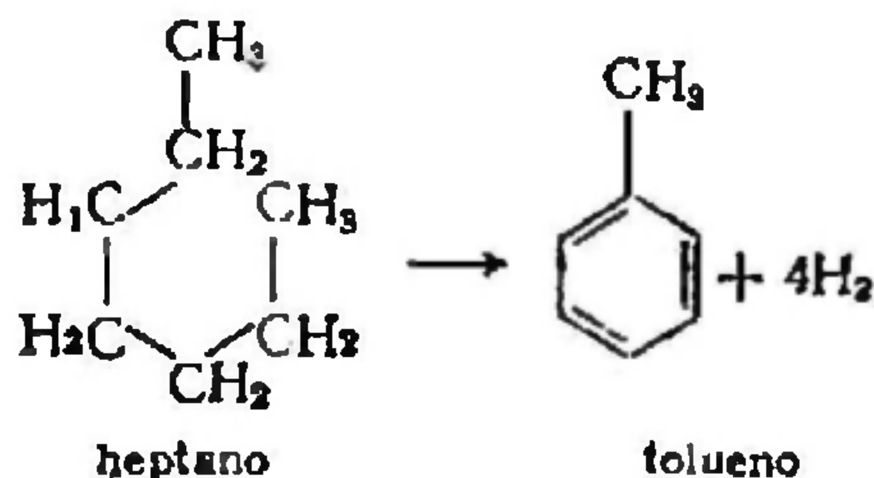
Los arenos se obtienen por varios métodos a través *de los compuestos no aromáticos.*

1. Por deshidrogenación catalítica del ciclohexano y sus derivados. Esta reacción fue descubierta por N. D. Zelinski en el año 1911 (como catalizador se emplea el negro de paladio, 300 °C):



Actualmente en la industria se utiliza en calidad de catalizador el platino sobre el óxido de aluminio a una temperatura de cerca de 450 °C. Esta es la reacción opuesta a la hidrogenación del benceno (véase § 46).

2. Por deshidrociclización de los alcanos, o sea, el desprendimiento del hidrógeno con un cierre simultáneo del ciclo (B. A. Kazanski, A. F. Platé, B. L. Moldavski). Como catalizador puede actuar el carbón platinado a 300 °C como también los óxidos de cromo, molibdeno y vanadio. El que más se utiliza es el óxido de cromo sobre el óxido de aluminio a 500°C y 30 kgf/cm²:



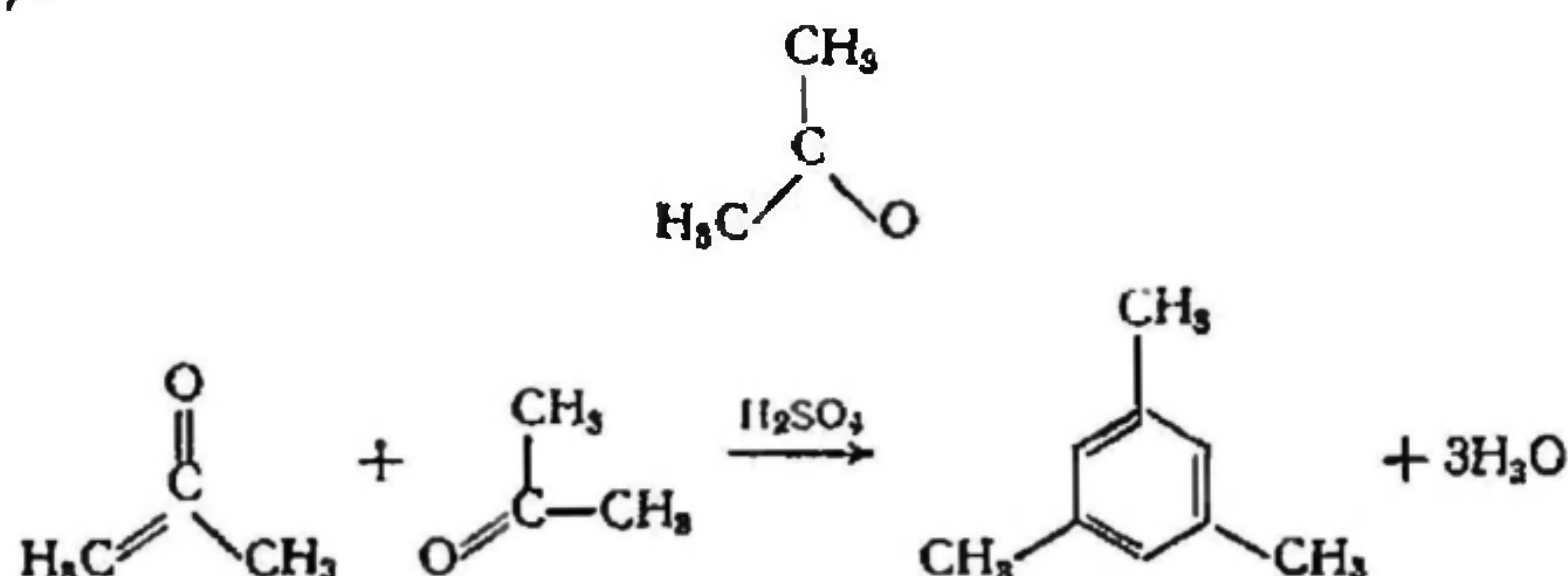
heptano tolueno

De forma similar puede obtenerse del octano el etilbenceno y los xilenos.

Ambas reacciones estudiadas, en la actualidad descansan en la base de la nombrada *aromatización del petróleo*; éstas permiten convertir los hidrocarburos alcánicos y cicloalcánicos del petróleo en los aromáticos, lo que tiene gran valor práctico.

3. Por la polimerización del acetileno y sus homólogos (véase § 37).

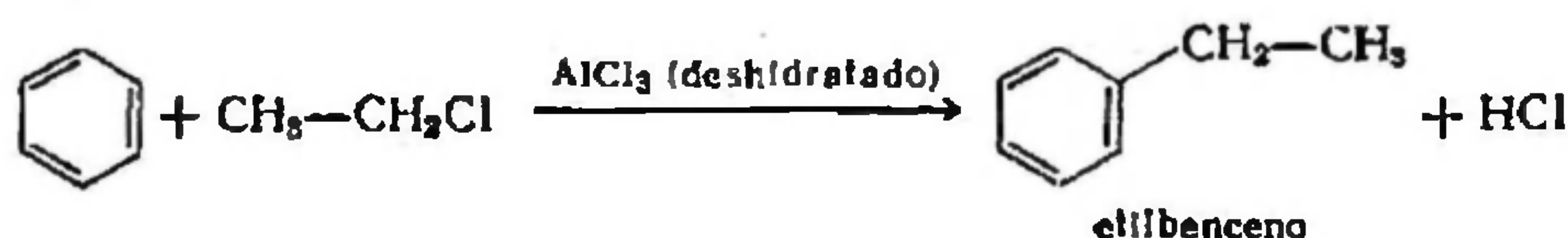
4. De la acetona (condensación bajo la acción del ácido sulfúrico):



Los últimos dos métodos se emplean sólo en los laboratorios.

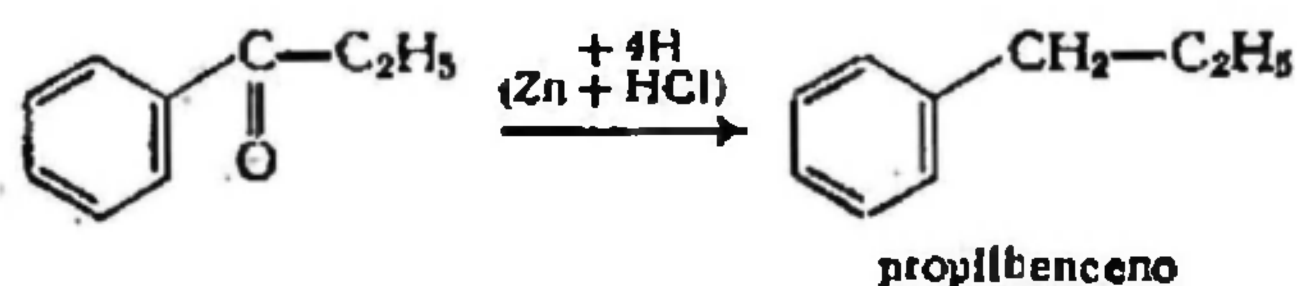
De los compuestos aromáticos pueden obtenerse los arenos por los siguientes métodos.

1. Por alquilación de los hidrocarburos aromáticos por los derivados halogenados y las olefinas (reacción de Friedel—Crafts):



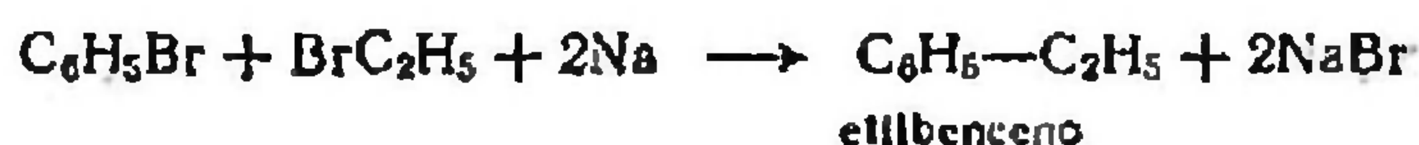
Más detalles sobre esta reacción pueden encontrarse en el § 46.

2. Por reducción de las cetonas aromáticas:



Las cetonas iniciales también se obtienen por la reacción de Friedel — Crafts, haciendo obrar sobre el benceno un cloruro de ácido (reacción de acilación, pág. 131).

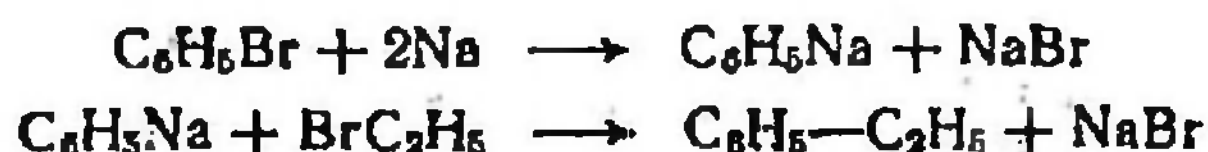
3. Por la síntesis de Wurtz — Fittig (1864). La mezcla de un derivado halogenado aromático y de un halogenuro de alquilo se somete a un tratamiento con el sodio metálico:



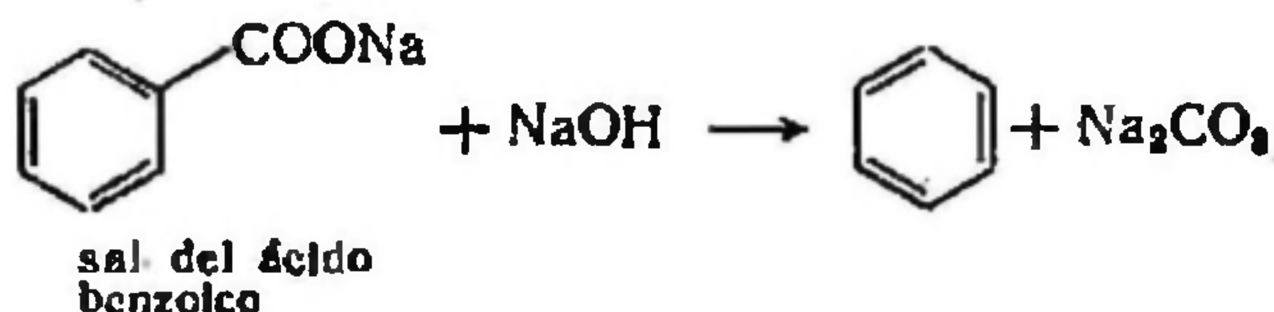
$$C_6H_5Br + BrC_2H_5 + 2Na \longrightarrow C_6H_5{-}C_2H_5 + 2NaBr$$

etilbenceno

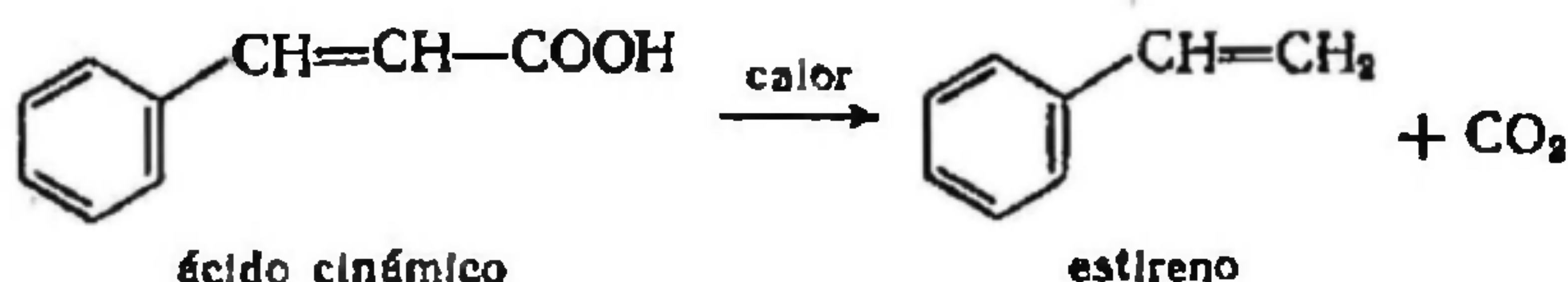
Como estableció P. P. Shoriguin (1881—1939), inicialmente se forma un compuesto organosódico, el fenilsodio, que posteriormente reacciona con el bromuro de etilo:



4. De las sales alcalinas de los ácidos aromáticos, al fundirlos con álcalis o con hidróxido de sodio:



5. Por descarboxilación de los ácidos aromáticos no saturados:



§ 45. Propiedades físicas. El benceno y sus homólogos más cercanos son líquidos incoloros con olor característico, los homólogos superiores son sustancias sólidas (tabla 8). Las temperaturas de ebullición y de fusión dependen de la longitud y isomería de las cadenas laterales y también de la disposición de las cadenas laterales en el ciclo. Los isómeros con cadenas laterales ramificadas, generalmente ebullen a temperafuras inferiores que las normales; los isómeros *para* poseen las temperaturas de fusión más

Tabla 8. **Propiedades físicas de algunos arenos**

Nombre	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa, d_4^{20}
Benceno	+5,5	80,1	0,879
Tolueno	—95	110,6	0,866
Etilbenceno	—94	136,2	0,866
Xileno (dimetilbenceno)			
o-	—25	144,4	0,896
m-	—47	139,1	0,881
p-	—13	138,4	0,854
Propilbenceno	+99	159,2	0,861
Cumeno (isopropilbenceno)	—96	152,4	0,862
Estireno (vinilbenceno)	—31	145,0	0,906
Fenilacetileno	—45	142,0	0,930

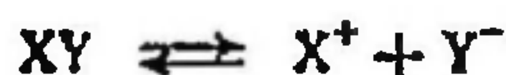
altas. Las densidades de los arenos siempre son menores que la unidad. Todos éstos son poco solubles en agua, pero son miscibles en todas las proporciones con los disolventes orgánicos, el alcohol, el éter, la acetona y los hidrocarburos líquidos. Los arenos líquidos mismos son disolventes buenos de las sustancias orgánicas. Se inflaman fácilmente y arden con una llama luminosa y muy humeante. Los vapores y líquidos son tóxicos, algunas sustancias son cancerógenas (son estimulantes de las enfermedades cancerosas), es por ello que se necesita de un especial cuidado al trabajar con éstos.

§ 46. Propiedades químicas del benceno y sus homólogos. *Las reacciones de sustitución electrofílica en la serie aromática.* Aunque tiene una evidente composición no saturada C_6H_6 (la carencia de ocho átomos de hidrógeno en comparación con el hexano), el benceno revela un carácter saturado. Esto se manifiesta en la inclinación hacia las reacciones de sustitución y la estabilidad hacia la acción de los oxidantes. Por el contrario, las reacciones de adición se dificultan y para su realización se necesitan condiciones especiales.

Las reacciones más características para los compuestos aromáticos son las de sustitución electrofílica aunque son conocidas también reacciones de sustitución nucleofílica y reacciones radicales.

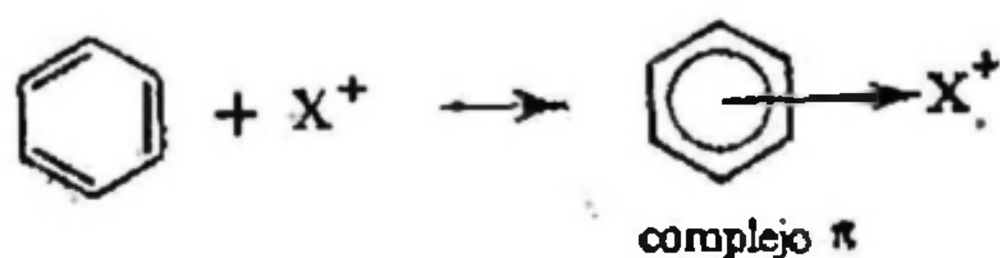
El mecanismo de las reacciones de sustitución electrofílica en la serie aromática, tiene razgos comunes con la adición electrofílica en los alquenos (véase § 32). Este es también un proceso iónico de dos fases. El núcleo aromático, que posee electrones π móviles, es un objeto favorable para los ataques de los agentes electrofílicos.

Al proceso de sustitución lo precede la descomposición de las moléculas del reactivo XY, formándose una partícula electrofílica X^+ y un anión Y^-:



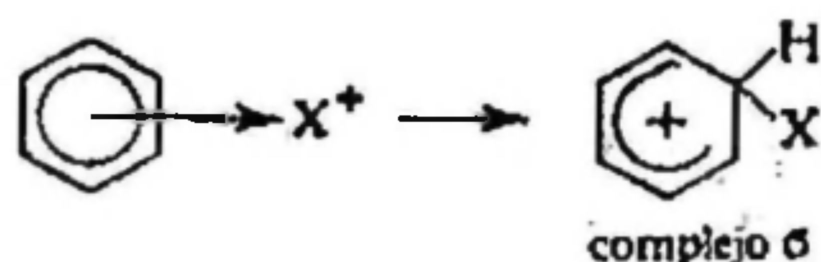
$$XY \rightleftharpoons X^+ + Y^-$$

La partícula electrofílica interacciona con la nube electrónica del núcleo aromático. Esta es atraída por la carga negativa de todo el sexteto aromático de electrones, pero por el momento no está unida por un verdadero enlace químico, sino que forma un *complejo* π:



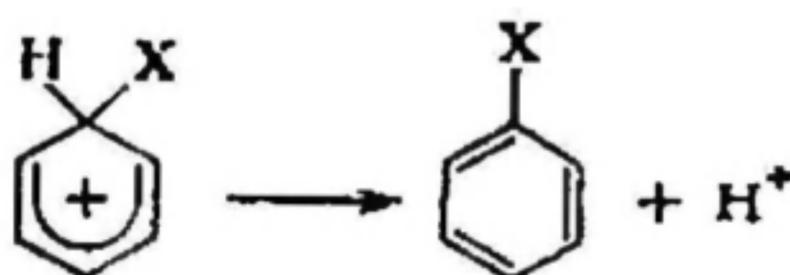
Posteriormente dos electrones de los seis electrones π del ciclo, se localizan en un átomo de carbono y participan en la formación de un nuevo enlace σ covalente con el sustituyente que interviene,

y los cuatro electrones restantes se distribuyen entre cinco átomos de carbono del ciclo. Se forma un ion carbonio intermedio, en el cual está alterada la aromaticidad y que recibe el nombre *de complejo σ*:



En la formación del ion carbonio, uno de los seis átomos de carbono pasa de la hibridación sp^2 en el estado de hibridación sp^3. Su configuración se hace *teraédrica*. .

La alteración del estado aromático no es ventajosa, ya que el núcleo aromático posee, una especial estabilidad. Por lo tanto, ocurre una rápida pérdida del protón y la aromaticidad se reduce:



El protón desprendido forma con el anión Y^- un producto lateral de la reacción:



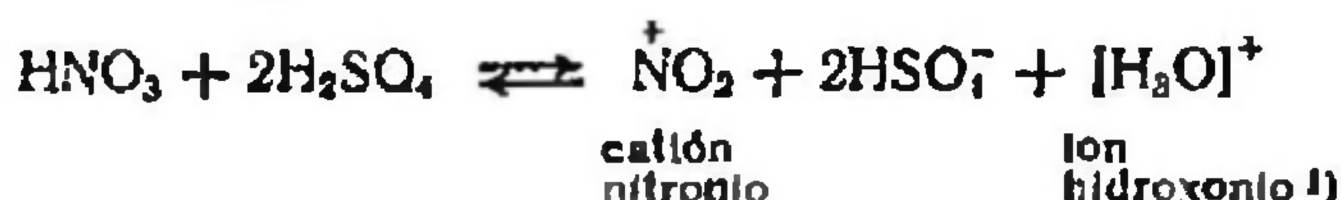
La diferencia fundamental entre la sustitución electrofílica en la serie aromática y la adición electrofílica en la serie de los alquenos radica en el rápido desprendimiento del protón. La aromatización se restituye con mayor facilidad que se realiza la reacción entre el catión intermedio y el anión Y^- del reactivo. En el caso de los alquenos, el catión intermedio que se forma produce con la partícula nucleofílica del reactivo (con el anión) un producto estable de adición.

Lo que las reacciones de sustitución en el benceno transcurren con preferencia, se condiciona por lo que éstas no exigen gran consumo de energía. Adicionarse sólo pueden los reactivos ricos en energía: los átomos de cloro libres, que surgen por la vía fotoquímica de las moléculas de cloro, sometidas a la iluminación; los átomos de hidrógeno, activados por un catalizador; el ozono rico en energía.

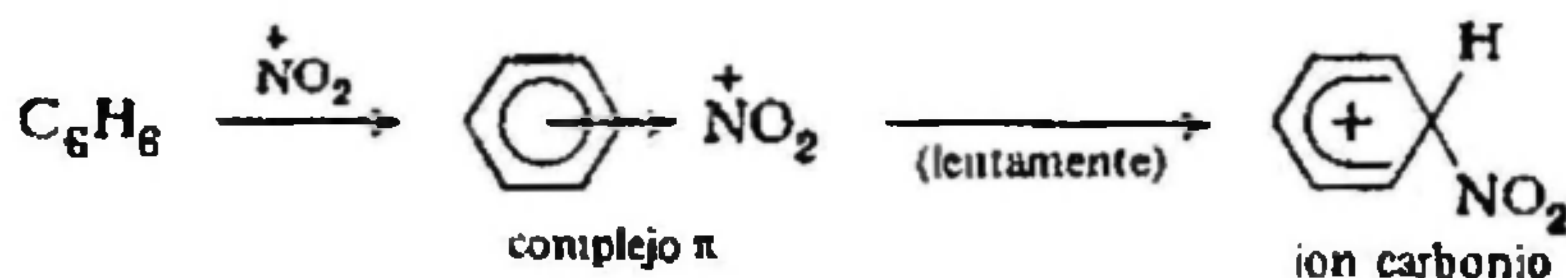
Las reacciones de sustitución electrofílica en la serie aromática, tienen gran importancia para las síntesis, que son utilizados en los laboratorios y en la industria. Más abajo se exponen las más importantes de ellas.

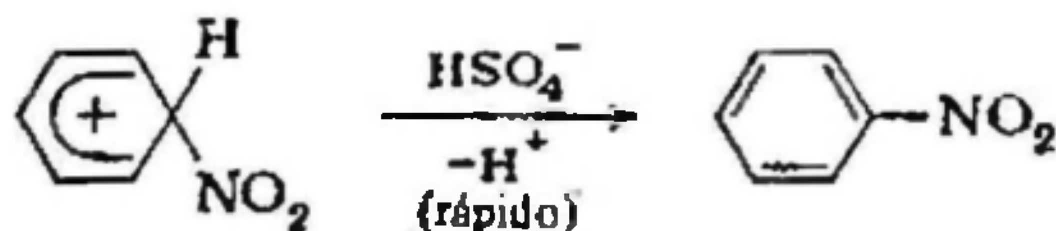
1. Nitración que es la introducción del grupo NO_2. La reacción se realiza habitualmente con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados. El *catión nitronio* $^+NO_2$ que se forma en esta

mezcla, actúa como agente nitrante:



Más adelante el catión nitronio reacciona con un hidrocarburo aromático atacando a la nube π del benceno y formando como resultado de esto un complejo π y posteriormente un complejo σ (ion carbonio) con un enlace covalente entre el grupo nitro y el átomo de carbono del anillo bencénico. En la última fase el ion HSO_4^- arranca el ion de hidrógeno y se forma un producto de la sustitución, nitrocompuesto:





Esta reacción puede representarse esquemáticamente en la forma siguiente:



La presencia del agua en la mezcla reaccionante obstaculiza el curso de la reacción, ya que el agua participa en el proceso opuesto a la formación del catión nitronio. Por eso, para enlazar el agua que se desprende en la reacción, se toma un exceso del ácido sulfúrico concentrado.

2. La halogenación en el núcleo se realiza con la ayuda de halogenos en presencia de catalizadores. Con más frecuencia se emplean los halogenuros de aluminio y hierro: $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$ y otros.

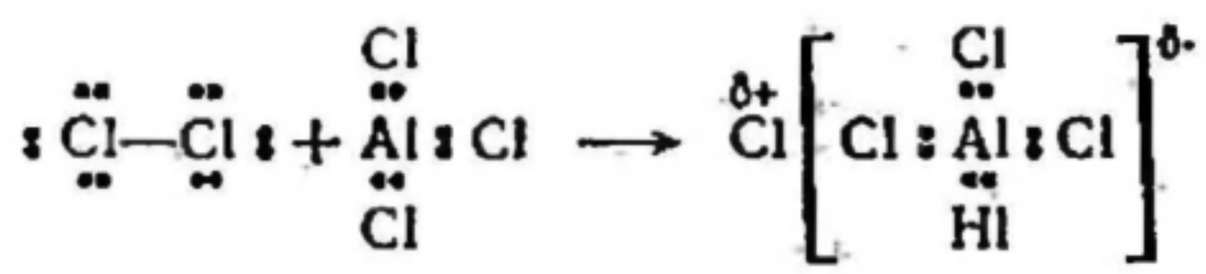
Los catalizadores contribuyen a que se creen partículas electrofílicas activas por la polarización de los enlaces entre los átomos del halógeno. Por ejemplo, el átomo de aluminio tiene sólo seis electrones en el orbital externo en el cloruro de aluminio deshidratado. El complementa este agrupamiento hasta el octeto mediante la pareja electrónica libre del átomo de cloro; como resultado de la atracción de los electrones el segundo átomo de la

---

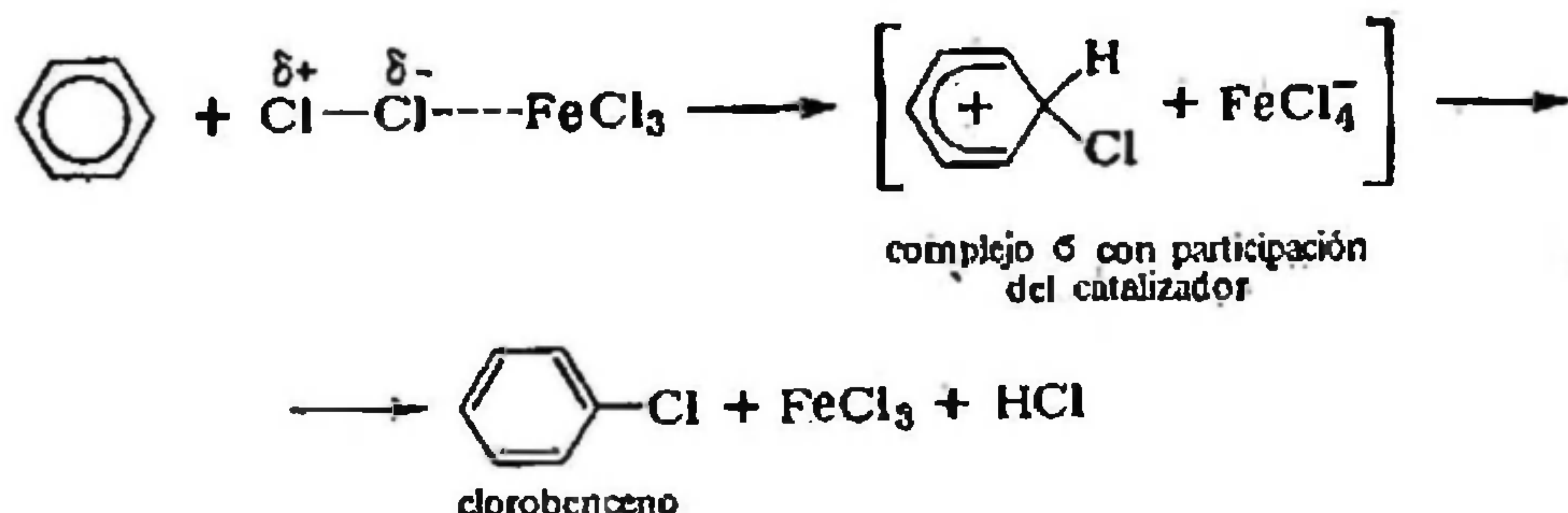
[1] El ion hidroxonio está presente en las soluciones acuosas de los ácidos minerales. Este se forma del protón H^+ y una molécula de agua:



molécula del cloro adquiere una carga positiva y por lo mismo un aumento de la electrofilidad:



De la misma forma actúa el cloruro de hierro deshidratado:





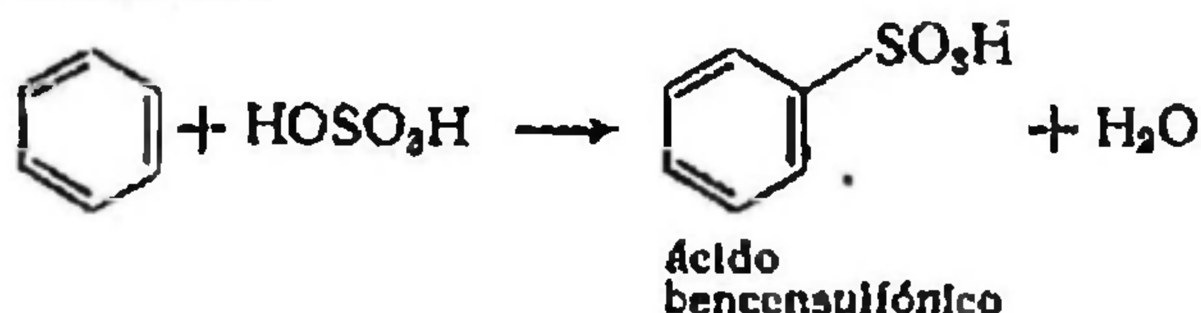
La actividad de los halógenos disminuye en la serie:

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

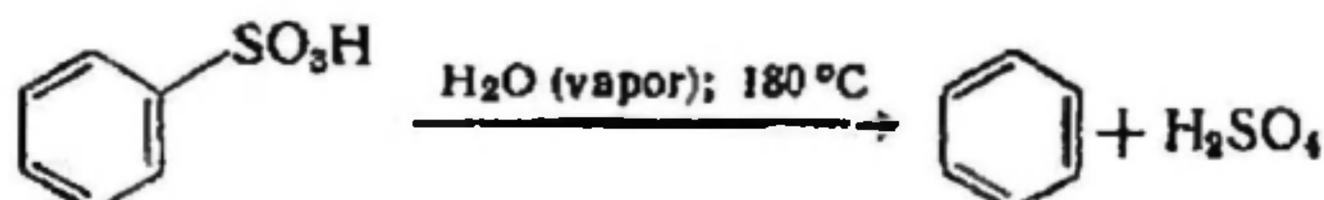
El flúor es demasiado activo, por eso, los derivados fluorados generalmente se obtienen por una vía indirecta. La yodación directa no da buenos resultados, — el yodo es poco activo, por eso los derivados yodados se obtienen también por otros métodos, a través de los diazocompuestos (véase § 130).

La acción del cloro y del bromo sobre los compuestos aromáticos en condiciones de la reacción radical (luz y calor), conlleva a la *sustitución del hidrógeno en la cadena lateral* o a la *adición del halógeno* con la formación de los derivados de ciclohexano (pág. 131).

3. La sulfonación, o sea, la sustitución del hidrógeno en el núcleo bencénico por un grupo sulfónico. Por lo común, la reacción se realiza al calentar el hidrocarburo aromático con ácido sulfúrico concentrado u oleum. Como resultado se forman ácidos sulfónicos aromáticos:



La reacción de sulfonación, a diferencia de las reacciones de nitración y halogenación, es reversible:



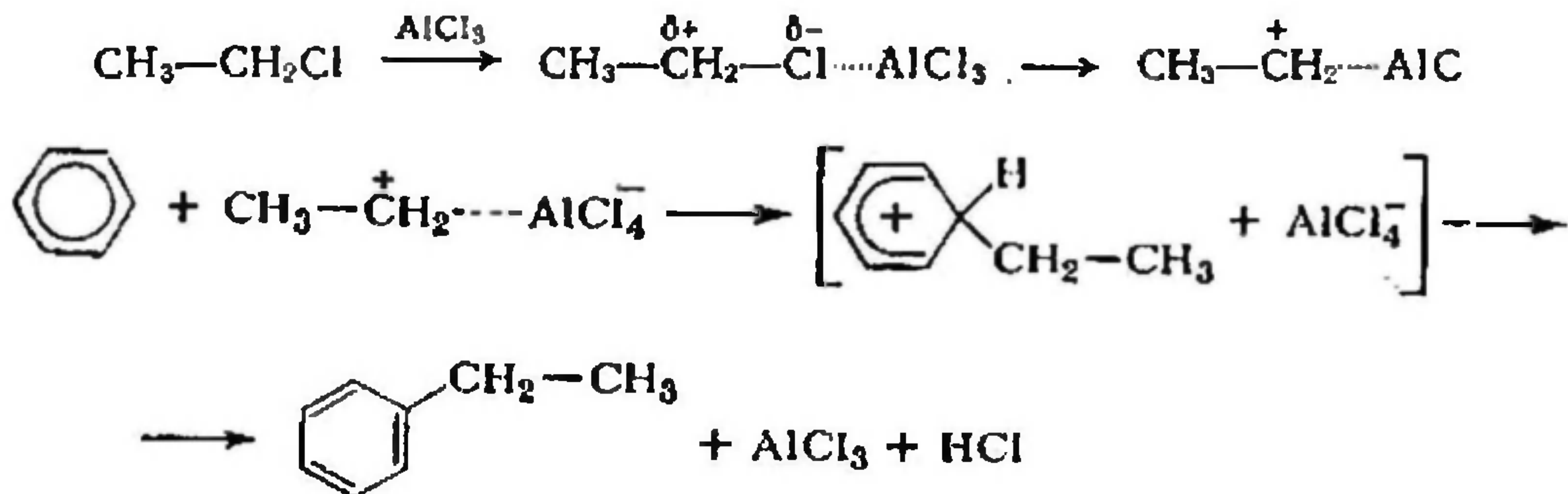
La reacción de sulfonación y sus mecanismos se estudiarán con más detalles en el capitulo 13, § 118.

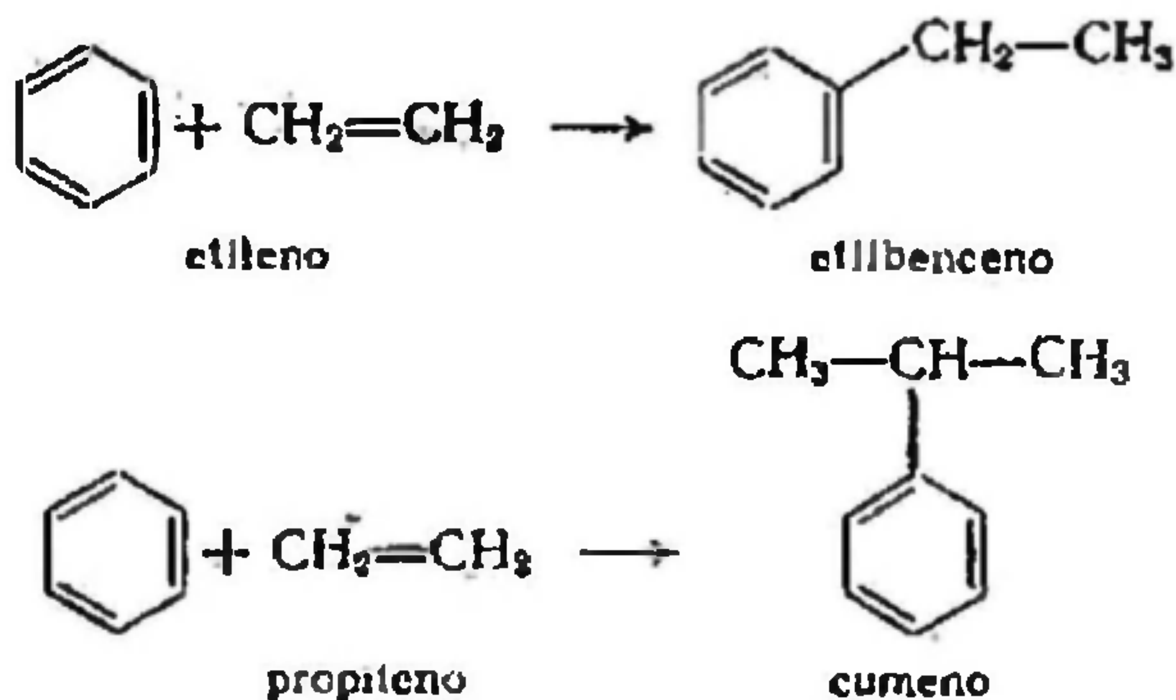
4. La alquilación que es la introducción en el núcleo de un grupo alquílico, como resultado de la cual se forman homólogos del benceno. La alquilación se realiza por dos vías.

a) Por la acción de halogenuros de alquilo sobre el benceno en presencia de catalizadores, halogenuros de aluminio deshidratados (alquilación por la reacción de Friedel — Crafts, 1877):



Por analogía a la halogenación anteriormente estudiada, el papel de catalizador en la reacción de alquilación también consiste en el aumento de la polaridad del reactivo:



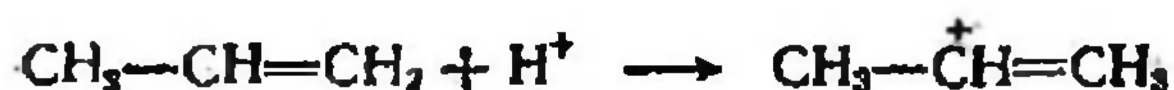


La reacción se complica con la posterior alquilación, ya que para los homólogos del benceno esta reacción transcurre con mayor facilidad que para el benceno.

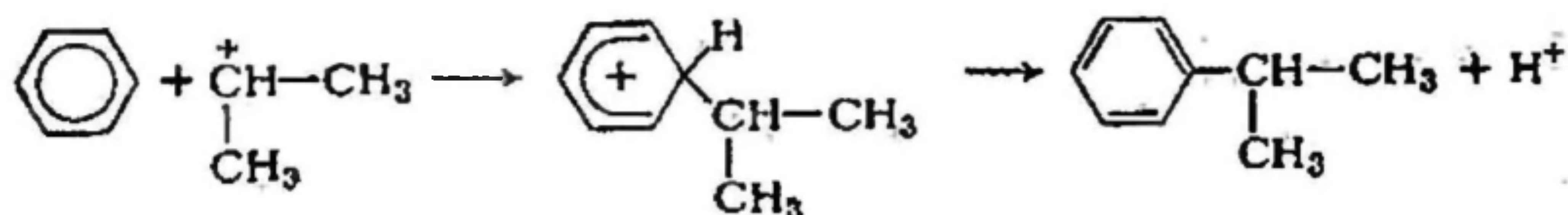
En esta rama son conocidos los trabajos del científico ruso G. G. Gustavsón.

b) Alquilación del benceno por las olefinas en presencia del cloruro de aluminio u otros catalizadores (el trifluoruro de boro, el ácido fosfórico). Estas reacciones se utilizan ampliamente en la industria para la obtención del etilbenceno y el isopropilbenceno (cumeno) a partir del benceno y de los gases de craqueo:

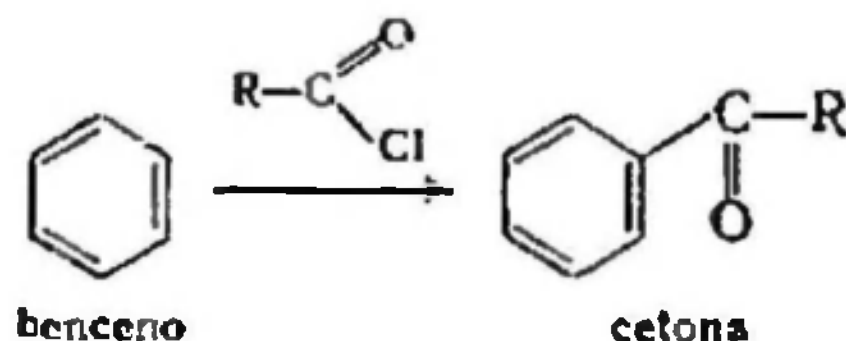
El mecanismo de la reacción se asemeja a los anteriores: el protón del ácido con una molécula de olefina produce el ion carbonio



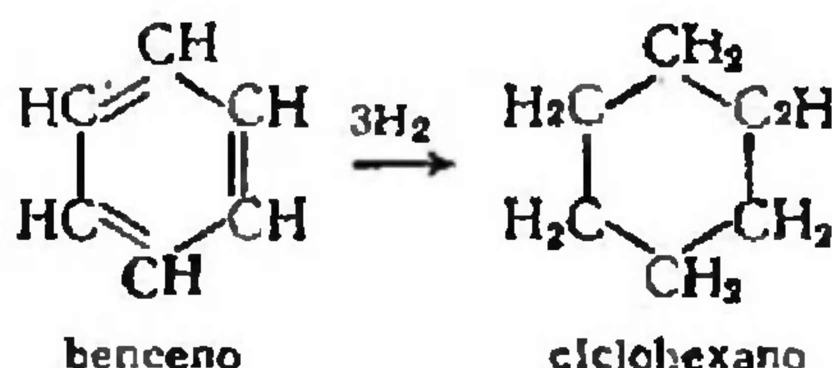
el cual reacciona con el benceno:



5. La acilación es la introducción de un grupo acilo R—C=O en el núcleo. Como resultado de las reacciones semejantes se obtienen las cetonas. Esta síntesis recibe el nombre de acilación por Friedel — Crafts. Son reactivos acilantes los cloruros de ácidos o anhídridos de ácidos en presencia del cloruro de aluminio deshidratado:

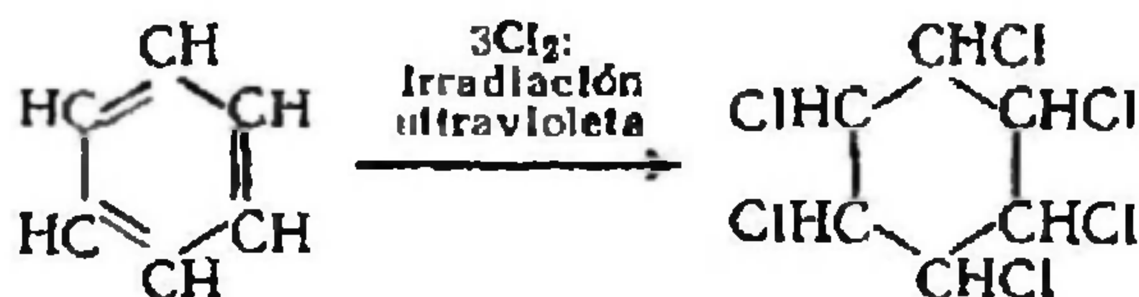


Reacciones de adición a los hidrocarburos aromáticos. 1. Adición del hidrógeno. La hidrogenación catalítica transcurre fácilmente en presencia de catalizadores a base de níquel (150 °C) y de platino (50 °C):



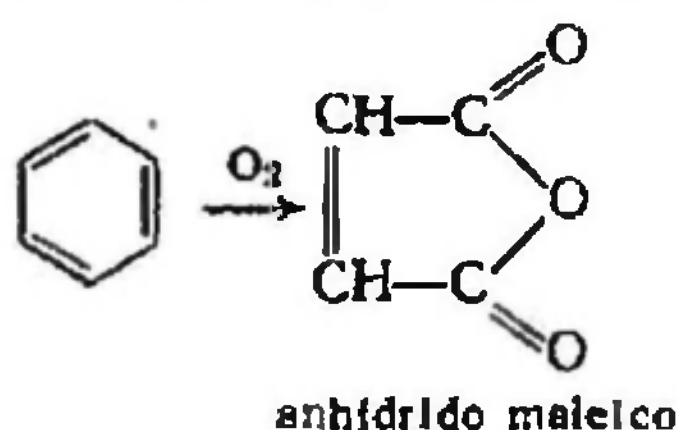
Los derivados del benceno forman de esta manera derivados de ciclohexano. Esta reacción es muy importante desde el punto de vista práctica, ya que el ciclohexano es un buen disolvente, y es también un semiproducto para la síntesis del ácido adipínico y de la caprolactama.

2. La adición del cloro bajo la acción de la luz (cloración fotoquímica del benceno) produce el hexaclorociclohexano (hexacloruro de benceno) que se utiliza ampliamente en calidad de insecticida:



Reacción de oxidación. La estabilidad del núcleo bencénico a la oxidación es una de las propiedades más importantes de los compuestos aromáticos. Tales oxidantes como el ácido nítrico, mezcla crómica, la solución del permanganato de potasio y el peróxido de hidrógeno, en condiciones normales no actúan sobre el benceno. Con relación a estos oxidantes él se comporta de una forma más estable, que hasta los hidrocarburos parafínicos. Esta propiedad diferencia también los compuestos aromáticos de los compuestos con doble enlace.

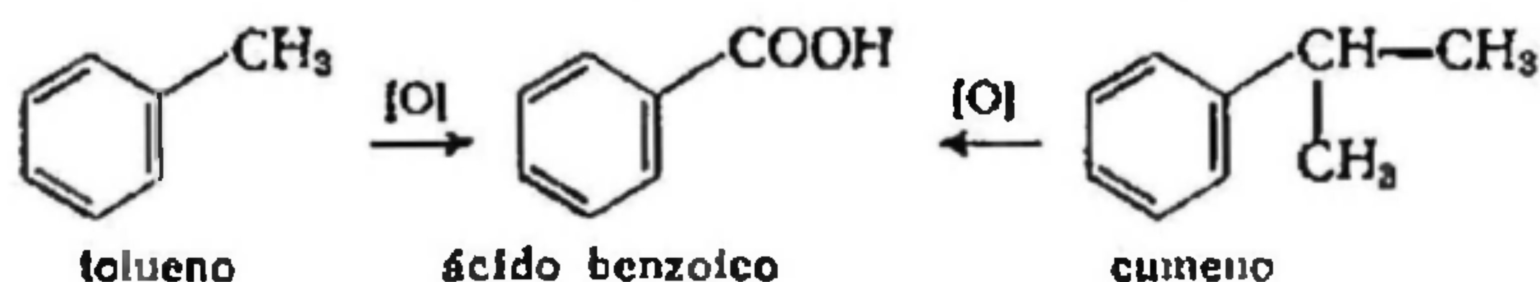
Al actuar el oxígeno del aire sobre el benceno en presencia de un catalizador, pentaóxido de vanadio, a alta temperatura (400 °C) se obtiene el anhídrido maleico (método industrial):



anhídrido maleico

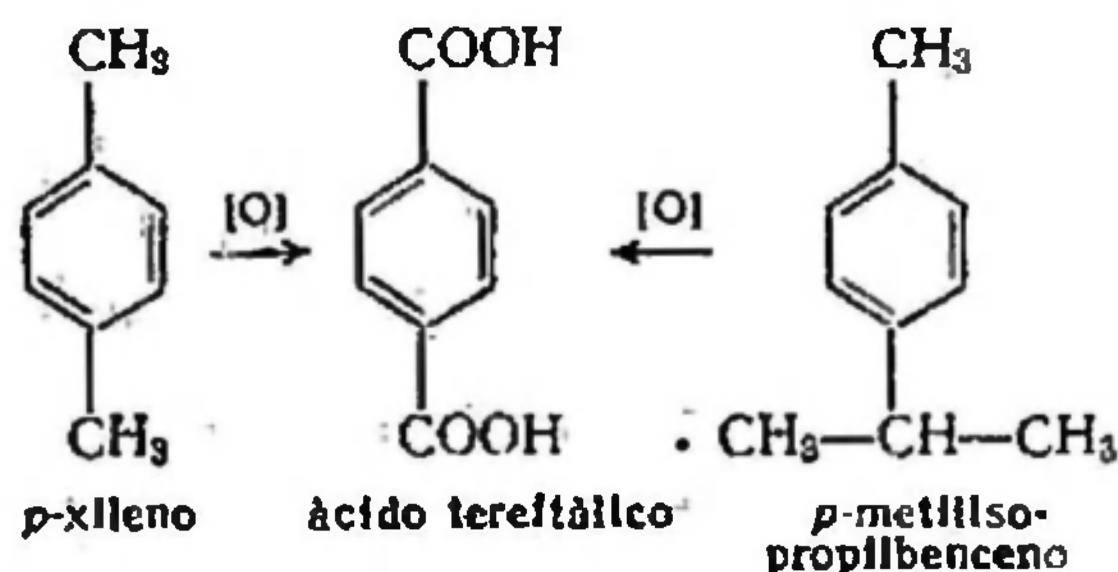
Al actuar los oxidantes sobre los homólogos del benceno, se someten a la oxidación las cadenas laterales, o sea, los radicales alquílicos. Cualquiera que sea la complejidad de la cadena, ésta bajo la acción de oxidantes fuertes se destruye ("arde"), con excepción del más cercano al núcleo átomo de carbono, el cual se oxida formando un grupo carboxilo.

Los homólogos del benceno que poseen una cadena lateral, forman un ácido monobásico, nombrado benzoico:



tolueno ácido benzoico cumeno

Los homólogos del benceno que poseen dos cadenas laterales, forman ácidos dibásicos:

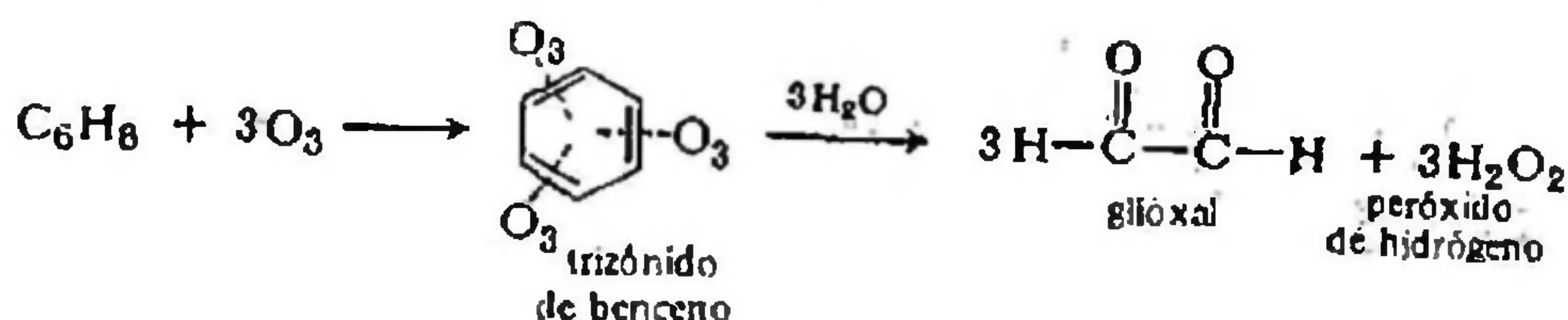


p-xileno ácido tereftálico *p*-metilisopropilbenceno

Por los ácidos aromáticos que se forman como resultado de oxidación, podemos juzgar sobre la posición de las cadenas laterales y número de éstas.

Ozonólisis. La molécula del benceno adiciona fácilmente tres moléculas de ozono, formando triozónido que es compuesto extre-

madamente inestables. Bajo la acción del agua, el triozónido se destruye y forma un dialdehído, el glioxal:



§ 47. Orientación durante la sustitución electrofílica en el núcleo bencénico. El esclareciemiento de las regularidades en las reacciones de sustitución en el núcleo bencénico fue objeto de muchas investigaciones. Las investigaciones clásicas en esta rama datan aún del siglo pasado y están unidos al nombre del científico alemán Gollemann.

Como ya ha sido señalado (véase § 43), a consecuencia de la equivalencia de todos los átomos de carbono en el benceno, los bencenos monosustituidos no poseen isómeros. Al entrar en la molécula un segundo sustituyente, pueden formarse tres isómeros que se diferencian por la disposición mutua de los sustituyentes en los isómeros *orto meta* o *para*.

El lugar *de entrada de un nuevo sustituyente electrofílico se determina por la naturaleza la que tiene el sistituyente que ya se encuentra en el núcleo aromático.* Con otras palabras, el sustituyente que se encuentra en el núcleo bencénico, ejerce en la siguiente sustitución una determinada acción directiva (orientadora).

Todos los sustituyentes por su acción orientadora en el transcurso de las reacciones de sustitución electrofílica en el núcleo bencénico, pueden dividirse en dos grupos:

sustituyentes de primer género son los que dirigen preferentemente a la posición *orto* y *para,* éstos son *orientantes orto* y *para.* A ellos pertenecen los radicales alquílicos, los grupos —OH, $—NH_2$, —NHR, $—NR_2$, los halógenos y otros;

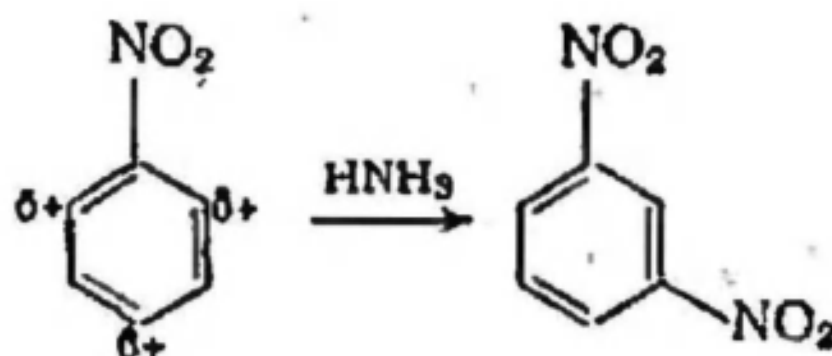
sustituyentes de segundo género dirigen preferentemente a la posición *meta,* éstos son los *orientantes meta,* a éstos pertenecen los grupos $—CF_3$, $—NO_2$, $—SO_3H$, —COOH, —CH y otros.

En la tabla 9 están expuestos los datos cuantitativos obtenidos como resultado de la nitración de los bencenos monosustituidos.

De los ejemplos dados podemos ver que no todos los sustituyentes actúan con estricta selectividad, por ejemplo, el grupo $CHCl_2$ influye así que se forma una mezcla que contiene cantidades significativas de todos los tres isómeros. La correlación de los isómeros que se forman puede también variar bajo la influencia de la naturaleza del reactivo, su concentración, el tipo de disolvente, los catalizadores y las temperaturas.

Los sustituyentes de primero y segundo géneros de un modo diferente influyen en la actividad del núcleo bencénico. Los susti-

Si en el núcleo hay un sustituyente de segundo género, entonces él atrae la densidad electrónica, en primer lugar, de las posiciones *orto* y *para*, *disminuyendo* por ello su actividad. El sustituyente que se introduce, se dirige a la posición *meta*, de la cual el "reflujo" de la densidad electrónica es menor, o sea, la densidad electrónica aquí será algo mayor en comparación con las posiciones *orto* y *para*, lo que condiciona la gran actividad de esta posición. Por ejemplo, al introducir el segundo grupo nitro en el nitrobenceno, se forma fundamentalmente un isómero *meta* (véase la tabla 9):



Para comprender la naturaleza de la influencia orientadora, es necesario saber con profundidad las propiedades de los grupos funcionales, los tipos de influencia mutua de éstos (*efectos inductivo* y *mesómero*), es por lo que esta cuestión la estudiaremos con más detalle posteriormente.

§ 48. Fuentes de materia prima de los compuestos aromáticos. Utilización en la práctica del benceno y sus homólogos. El petróleo y la hulla son fuentes de materia prima muy importantes de los compuestos aromáticos.

En la coquefacción de la hulla a 1000—1200 °C se forman el coque (75% de la masa del carbón), el gas de coque (300 m^3 en 1 tonelada de carbón), el alquitrán de hulla (2—5% de la masa de carbón) y el agua amoniacal.

De los productos de la coquefacción del carbón se obtienen un gran número de compuestos aromáticos. El gas de coque contiene unos 25—35 g/m^3 de los hidrocarburos aromáticos. Después de separar el gas de coque lavándolo al frío con aceites pesados, éste se emplea en calidad de combustible. En la composición de este gas entran el metano, hidrógeno, óxido de carbono, etileno, acetileno, nitrógeno, ácido cianhídrico, dióxido de carbono y otros.

El alquitrán de hulla es un aceite de color negro-pardusco, más denso que el agua; con un olor característico. La composición del alquitrán depende de la temperatura de coquefacción del carbón. A una temperatura hasta 500 °C se forma el alquitrán primario (de baja temperatura) que contiene muchos alcanos y cicloalcanos. El alquitrán, obteniendo a altas temperaturas de coquefacción (1000 °C y más), contiene ya en lo fundamental compuestos aromáticos (hasta 300 sustancias diferentes). Aunque el rendimiento del alquitrán, tomado de la masa total del carbón representa sólo un 2—5%, la cantidad total de alquitrán que se ob-

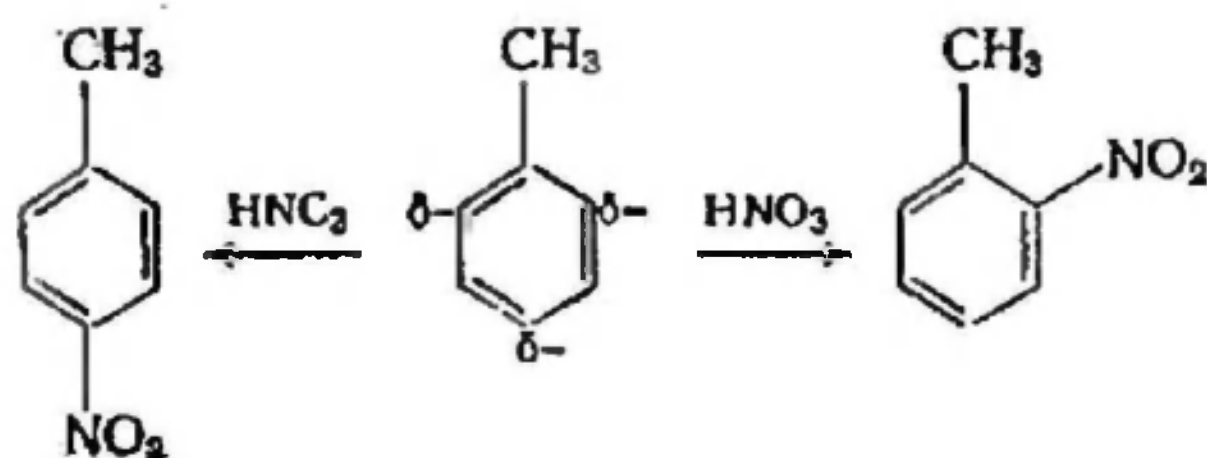
Tabla 9. **La influencia orientadora de los diferentes grupos en las reacciones de nitración de los bencenos monosustituidos**

Sustituyente en el núcleo	Contenido del isómero que se forma, %			Sustituyente en el núcleo	Contenido del isómero que se forma, %		
	orto-	*meta-*	*para-*		*orto-*	*meta-*	*para-*
OH	40	—	60	CF_3	—	100	—
CH_3	56	4,0	40	NO_2	6,5	93,2	0,3
$C(CH_3)_3$	12	8	80	CN	17	81	2
F	12	—	88	COOH	18,5	80	1,5
Cl	30	1	69	$CHCl_2$	23	35	42
Br	36,5	1	62,5				

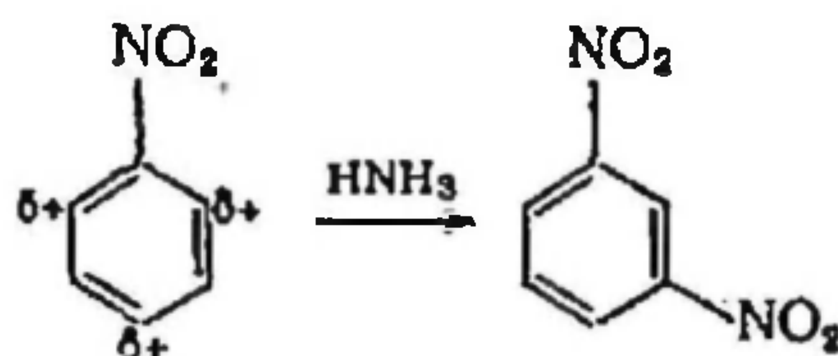
tuyentes de primer género (excluyendo los halógenos) activan el núcleo, facilitan la introducción de un nuevo sustituyente, por eso las reacciones de sustitución electrofílica transcurren con mucha más facilidad que para el mismo benceno. Los sustituyentes de segundo género dificultan la siguiente sustitución electrofílica.

Para interpretar la acción orientadora de los sustituyentes se propusieron gran cantidad de teorías. En la actualidad este problema ha quedado completamente aclarada basándose en las representaciones electrónicas. Los *orto y para orientantes son grupos donadores de electrones* que entregan los electrones al núcleo bencénico. Aumentando la densidad electrónica del núcleo bencénico, ellos mismos se vuelven más activos en las reacciones de sustitución electrofílica (los halógenos son una excepción, véase § 128). Los *orientantes meta son grupos aceptores de electrones* que repelen los electrones del núcleo. Disminuyendo la densidad electrónica en el núcleo bencénico, éstos disminuyen su actividad en las reacciones de sustitución electrofílica.

Los cambios de la densidad electrónica, transcurren generalmente en las posiciones *orto* y *para* en relación al sustituyente orientador. Bajo la influencia de los sustituyentes de primer género, la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para aumenta*, por eso, hacia allí se dirige principalmente el grupo electrofílico, que se introduce. Así, por ejemplo, en la nitración del tolueno se forma esencialmente una mezcla de isómeros *orto* y *para* (véase la tabla 9):



Si en el núcleo hay un sustituyente de segundo género, entonces él atrae la densidad electrónica, en primer lugar, de las posiciones *orto* y *para*, *disminuyendo* por ello su actividad. El sustituyente que se introduce, se dirige a la posición *meta*, de la cual el "reflujo" de la densidad electrónica es menor, o sea, la densidad electrónica aquí será algo mayor en comparación con las posiciones *orto* y *para*, lo que condiciona la gran actividad de esta posición. Por ejemplo, al introducir el segundo grupo nitro en el nitrobenceno, se forma fundamentalmente un isómero *meta* (véase la tabla 9):



Para comprender la naturaleza de la influencia orientadora, es necesario saber con profundidad las propiedades de los grupos funcionales, los tipos de influencia mutua de éstos (*efectos inductivo* y *mesómero*), es por lo que esta cuestión la estudiaremos con más detalle posteriormente.

§ 48. Fuentes de materia prima de los compuestos aromáticos. Utilización en la práctica del bencéno y sus homólogos. El petróleo y la hulla son fuentes de materia prima muy importantes de los compuestos aromáticos.

En la coquefacción de la hulla a 1000—1200 °C se forman el coque (75% de la masa del carbón), el gas de coque (300 m^3 en 1 tonelada de carbón), el alquitrán de hulla (2—5% de la masa de carbón) y el agua amoniacal.

De los productos de la coquefacción del carbón se obtienen un gran número de compuestos aromáticos. El gas de coque contiene unos 25—35 g/m^3 de los hidrocarburos aromáticos. Después de separar el gas de coque lavándolo al frío con aceites pesados, éste se emplea en calidad de combustible. En la composición de este gas entran el metano, hidrógeno, óxido de carbono, etileno, acetileno, nitrógeno, ácido cianhídrico, dióxido de carbono y otros.

El alquitrán de hulla es un aceite de color negro-parduzco, más denso que el agua; con un olor característico. La composición del alquitrán depende de la temperatura de coquefacción del carbón. A una temperatura hasta 500 °C se forma el alquitrán primario (de baja temperatura) que contiene muchos alcanos y cicloalcanos. El alquitrán, obteniendo a altas temperaturas de coquefacción (1000 °C y más), contiene ya en lo fundamental compuestos aromáticos (hasta 300 sustancias diferentes). Aunque el rendimiento del alquitrán, tomado de la masa total del carbón representa sólo un 2—5%, la cantidad total de alquitrán que se ob-

tiene es inmensa, ya que se someten a la coquefacción cientos de millones de toneladas de carbón.

El alquitrán se somete a la destilación, generalmente separándose en las siguientes fracciones:

1. *Aceites ligeros* (cerca del 2% de la masa total del alquitrán) se destilan hasta los 170 °C, contienen benceno, tolueno, xilenos, estireno, etilbenceno, piridina y otros.

2. *Aceites medios* (hasta el 12% de la masa total de alquitrán) se destilan en un intervalo de 170 a 240 °C, contienen naftaleno, fenol y cresoles.

3. Aceites pesados (hasta el 10% de la masa total del alquitrán) se destilan en un intervalo de 240 a 270°C, contienen naftaleno y sus derivados.

4. *Aceite antracénico* (hasta el 25% de la masa total del alquitrán) se destila en un intervalo de 270 a 360 °C, contiene antraceno, fenantreno y otros.

5. *Brea* (del 50 al 60% de la masa total del alquitrán) es un residuo sólido del alquitrán después de la destilación. Se utiliza para la fabricación de materiales de construcción (para techos), briquetas del combustible y otros.

Los compuestos individuales se separan de las fracciones por medio de una destilación y cristalización repetida de los productos sólidos. Las sustancias con propiedades ácidas (fenoles), se separan de las mezclas tratándolas con soluciones acuosas de álcalis, y las sustancias con propiedades básicas (piridina), mediante la extracción con el ácido sulfúrico diluido.

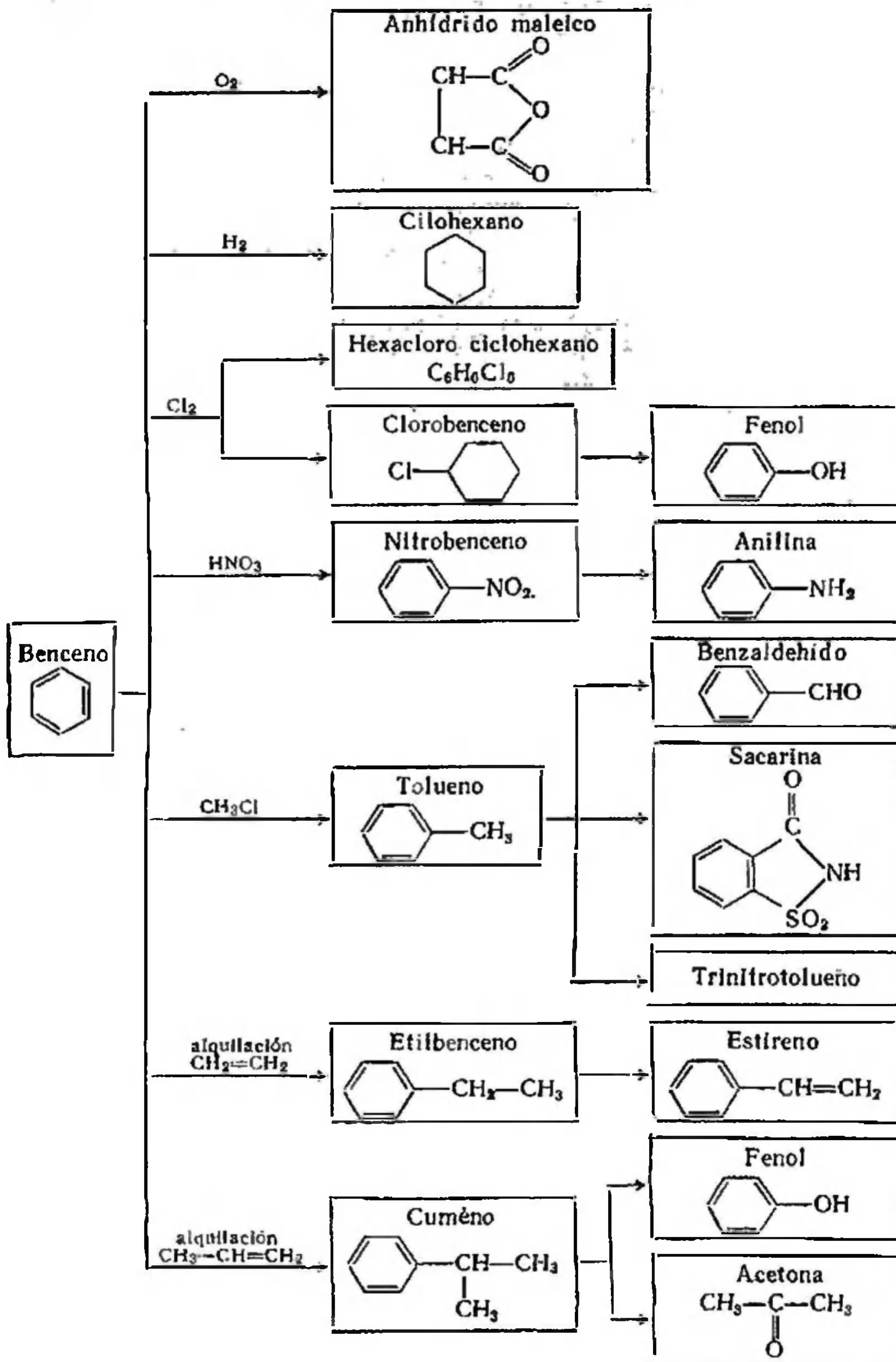
De una tonelada de alquitrán se obtienen alrededor de 16 kg de benceno; 2,5 kg de tolueno; 0,3 kg de xilenos; 40—60 kg de naftaleno; 5—20 kg de antraceno y 20 kg de sustancias de carácter fenólico.

La industria química de coque es una fuente importante de materias primas para la producción de productos de la síntesis orgánica. Sin embargo, a consecuencia del rápido crecimiento de la industria química, la Química del coque no puede satisfacer las necesidades en materia prima aromática, Además son difíciles de obtener con suficiente pureza.

Una fuente suministradora básica de la materia prima aromática, es la *industria de elaboración del petróleo.*

El petróleo de algunos yacimientos contiene cantidades considerables de hidrocarburos aromáticos, pero la cantidad fundamental de compuestos aromáticos se forma en la denominada *aromatización del petróleo*, o sea, en la deshidrociclización catalítica de los alcanos y en la deshidrogenación catalítica de los cicloalcanos (véase § 44). En la industria éste proceso recibe el nombre de proceso de *reformación catalítica.* En calidad de catalizador se emplea el platino sobre el óxido de aluminio (500 °C, 30—40 kgf/cm²). La fracción petrolífera sirve de materia prima que ebulle hasta 180 °C. En los productos de reformación la correla-

Esquema 3. **Utilización técnica del benceno**



ción entre benceno, tolueno y xilenos es de 1 : 4 : 5. Más detalladamente el petróleo y los productos de su elaboración se estudian en el capítulo 8.

Algunos ejemplos de los usos del benceno y sus homólogos se exponen en el esquema 3. Los siguientes compuestos son también importantes derivados del benceno.

El *o-Xileno* se utiliza para la obtención del anhídrido ftálico (véase § 105), es una sustancia inicial muy importante para la producción de poliésteres y resinas sintéticas.

El *p-Xileno* se utiliza para la obtención del ácido tereftálico $C_6H_4(COOH)_2$-*1,4*, que es una materia prima importante para la preparación de la fibra sintética, lavsán.

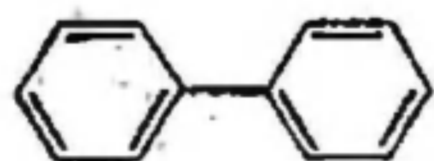
El *Dureno* (*1,2,4,5-tetrametilbenceno*) se obtiene en la reformación catalítica del petróleo y representa hasta un 10% de la masa total de las sustancias iniciales. Se utiliza para la síntesis de polímeros termorresistentes y para el endurecimiento de las resinas epoxídicas.

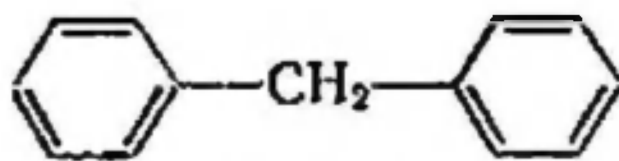
El *Cimeno* (*p-metilisopropilbenceno*) se encuentra en muchos aceites volátiles y en el agurrás. Se utiliza para la obtención del ácido tereftálico.

El *Estireno* (*vinilbenceno, feniletileno*) es un líquido con olor agradable. Por primera vez fue separado de las resinas "estoraque". Se encuentra en las fracciones del alquitrán de hulla, es decir, aceite ligero. En la industria éste se obtiene por la deshidrogenación del etilbenceno. Las propiedades químicas del estireno se determinan por la presencia del núcleo bencénico y el doble enlace en la cadena lateral. Una particularidad característica del estireno es su gran inclinación hacia la polimerización (formación del poliestireno).

HIDROCARBUROS AROMATICOS MULTINUCLEARES

Se nombran compuestos aromáticos *multinucleares* aquellas sustancias que contienen en la molécula dos o varios núcleos bencénicos, enlazados entre sí por un enlace carbono-carbono. Se diferencian los *compuestos con núcleos bencénicos aislados*, en los cuales los núcleos bencénicos pueden estar unidos inmediatamente

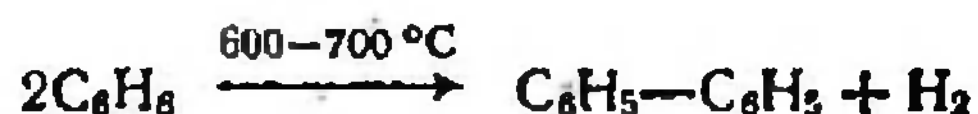

difenilo



difenilmetano

o por medio de una cadena alifática, por ejemplo, y los *compuestos con núcleos bencénicos condensados*. En los sistemas condensados, los ciclos bencénicos tienen los átomos de carbono comunes en posición *orto*, como, por ejemplo, en el naftaleno y antraceno (véase §§ 51 y 52).

§ 49. Hidrocarburos aromáticos multinucleares con núcleos bencénicos aislados. El *difenilo* es representante más simple e importante de los compuestos con ciclos bencénicos aislados. Es una sustancia cristalina (punto de fusión, 70° C; punto de ebullición, 254 °C), se disuelve en alcohol, éter y otros disolventes orgánicos. Se encuentra el difenilo, en pequeñas cantidades, en el alquitrán de hulla. En la industria se obtiene haciendo pasar los vapores del benceno por el plomo fundido:



$$2C_6H_6 \xrightarrow{600-700\,°C} C_6H_5{-}C_6H_5 + H_2$$

En los laboratorios el difenilo se obtiene por la reacción de Wurtz — Fittig, actuando el sodio metálico sobre el bromobenceno



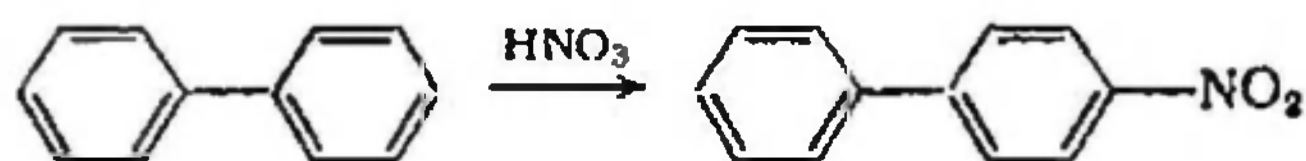
$$C_6H_5Br + 2Na + BrC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + 2NaBr$$

o por el calentamiento del yodobenceno en presencia de cobre molido:



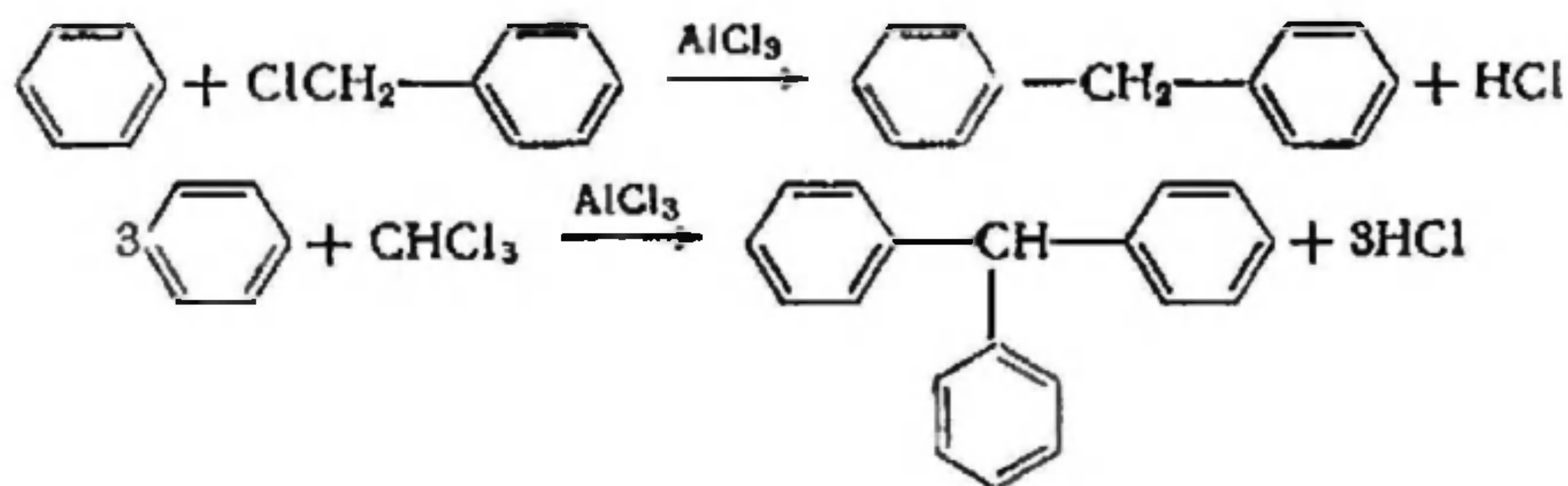
$$2C_6H_5I + 2Cu \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + Cu_2I_2$$

El difenilo es una sustancia de carácter aromático. En las reacciones de sustitución electrofílica se forman especialmente los isómeros *para* y pequeñas cantidades de isómeros *orto*, por consiguiente, el radical fenilo revela las propiedades de un orientante *orto* y *para*:



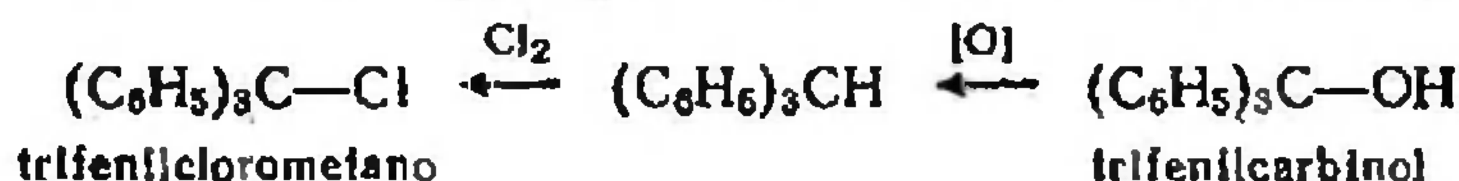
El difenilo es termorresistente, por eso se utiliza en la industria química como el agente de transmisión de calor para el calentamiento de diversos aparatos.

El *difenilmetano* y *trifenilmetano* son sustancias cristalinas con temperaturas de fusión de 26 °C y 92,5 °C, respectivamente. Sintetizarlos es más cómodo por la reacción de Friedel — Crafts:



El difenilmetano tiene un agradable olor a naranja, por ello es que se utiliza en la perfumería. Se utiliza también para diferentes síntesis.

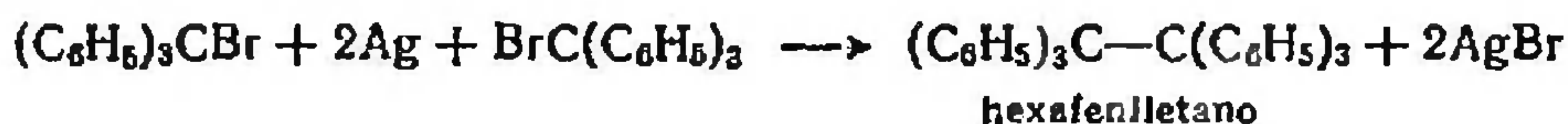
El trifenilmetano es muy reactivo, gracias a singular movilidad del átomo de hidrógeno en el átomo de carbono terciario:



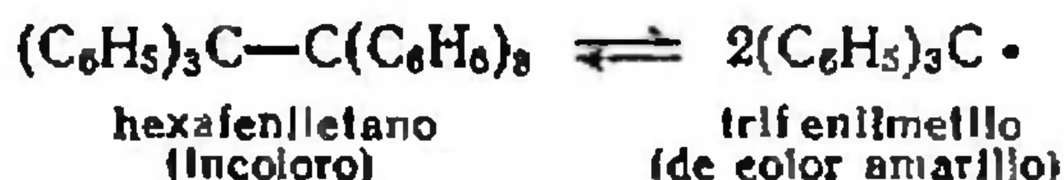
Los amino- y oxiderivados del trifenilmetano son colorantes.

§ 50. **Radicales libres.** La influencia de los grupos fenílicos en el átomo de carbono terciario en la molécula del trifenilmetano, se revela en la capacidad de este compuesto a formar el radical libre *trifenilmetilo.*

El descubrimiento del trifenilmetilo está unido a los trabajos de Gomberg (1900) sobre la síntesis de los derivados polifenílicos del etano. Así, al actuar la plata metálica sobre el trifenilbromometano en ausencia del oxígeno, Gomberg proponía a obtener el hexafeniletano:

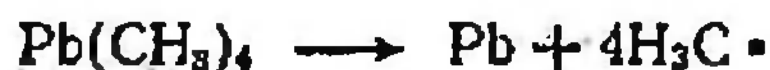


Sin embargo, el compuesto obtenido manifestó algunas propiedades inesperadas. Al calentar la solución incolora de éste con el benceno, surgía una coloración amarilla, que desaparecía al enfriarla. Como se aclaró, el hexafeniletano se encuentra en equilibrio con el producto de la ruptura homolítica del enlace C—C, o sea, con el radical trifenilmetílico:



El aumento de la temperatura favorece a la disociación del hexafeniletano y al desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, o sea, hacia el aumento del contenido de trifenilmetilo. Con el oxígeno del aire el trifenilmetilo momentáneamente reacciona formando un peróxido incoloro de trifenilmetilo $(C_6H_5)_3C—O—O—C(C_6H_5)_3$. La reacción con el oxígeno se utiliza para el descubrimiento y la determinación cuantitativa de los radicales triarílicos.

Más tarde, en la descomposición térmica de los compuestos alquílicos del plomo en la fase gaseosa, Paneth (1929) logró obtener radicales de corta vida, — el metilo, etilo y otros:



Para esto, él hizo pasar por un tubo una corriente de hidrógeno, que arrastró consigo los vapores de tetralquilplomo. En un lugar determinado el tubo fue calentado muy fuertemente y aquí se produjo la descomposición del compuesto organoplúmbico, lo que testificó la formación en las paredes del tubo de una capa de plomo metálico (espejo de plomo) según la reacción expuesta anteriormente. Como demostración de la existencia de los radica-

les libres, sirvió la desaparición de otro espejo aplicado con anterioridad en las paredes del tubo, algo alejado del lugar del calentamiento. Los radicales libres, al reaccionar con el metal del espejo, produjeron compuestos volátiles (R_2Hg, R_3Sb, R_2Zn, y otros), los cuales fueron arrastrados por la corriente de hidrógeno y después de recogerlos en una trampa enfriada se sometieron al análisis.

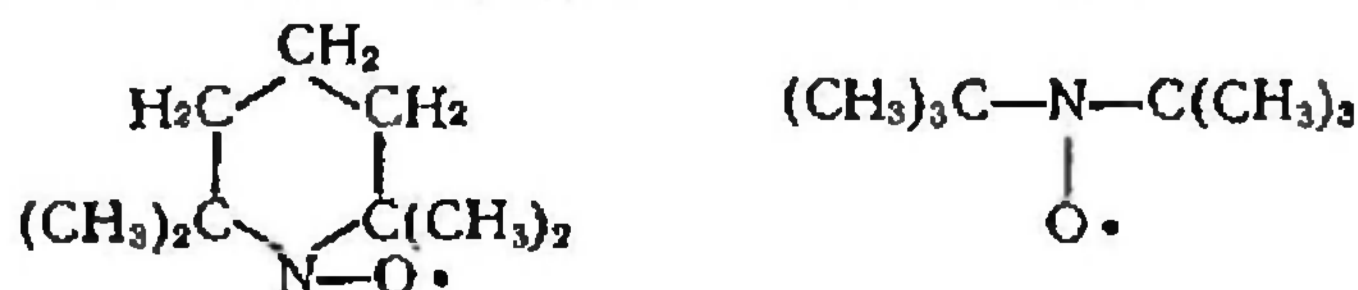
Los radicales libres de corta vida (el semiperíodo de existencia del $H_3C\cdot$ es de 0,005 s) pueden formarse en calidad de productos intermedios de las reacciones, y gracias a su gran reactividad pueden ejercer influencia en el transcurso de la reacción. Muchas reacciones que son en la práctica muy importantes, transcurren con la participación de radicales libres, por ejemplo, las reacciones de halogenación de las parafinas, la descomposición térmica de los hidrocarburos, las reacciones de oxidación, polimerización y otras.

Un radical libre es una partícula neutra con un número impar de electrones. La causa de la inestabilidad de los radicales libres es la presencia de un electrón no apareado. La estabilidad comparativa del radical trifenilmetil $(C_6H_5)_3C$ está condicionada por el hecho de que el electrón no apareado no se encuentra localizado en el átomo central de carbono, su densidad, a causa de la conjugación, está distribuida entre el átomo central de carbono y todos los átomos de carbono de los tres núcleos bencénicos (o sea, entre los 19 átomos de carbono).

El radical libre puede volverse estable también en el caso de que a las moléculas de los reactivos se les dificulte llegar a la parte donde se encuentra localizado el electrón no apareado ("apantallamiento").

Si ambos factores estabilizadores, — la conjugación y el apantallamiento, actúan a la vez, entonces los radicales libres pueden volverse muy estables y comportarse como sustancias orgánicas ordinarias en las reacciones químicas.

Unos científicos soviéticos (del Instituto de Química física de la "Academia de Ciencias de la URSS lograron sintetizar y separar en forma cristalina los radicales "superestables", por ejemplo, los iminoxilos (radicales de Rózantsev):



En los radicales iminoxílicos el electrón no apareado está "extendido" por el enlace N—O, lo que conlleva a una ganancia de energía; además, los grupos vecinos voluminosos dificultan el acercamiento al lugar, en que se encuentra localizado el electrón no apareado. Los radicales iminoxílicos entran en las reacciones químicas ordinarias, que transcurren también *sin afectar* el electrón no apareado. Estos radicales han demostrado ser fuertes inhibidores de las reacciones de oxidación y polimerización. Gracias a la serie de propiedades interesantes que ellos poseen, tienen una utilización diversa.

También es conocido el biradical carbeno CH_2, en el cual existen dos electrones *no apareados*.

§ 51. Compuestos aromáticos multinucleares con núcleos bencénicos condensados. El naftaleno. Los representantes más importantes de este tipo de compuestos son el naftaleno, el antraceno y el fenantreno.

El *naftaleno* $C_{10}H_8$ fue descubierto en el año 1819 en el alquitrán de hulla. Su composición fue determinada por A. A. Voskresenski (1858). Esta es una sustancia incolora, cristalina (punto de fusión, 80 °C, punto de ebullición, 218 °C) con olor característico y de inflamación fácil. Se evapora hasta con la temperatura normal, lo que atestigua el característico olor del naftaleno. No es soluble en el agua, se disuelve fácilmente en los disolventes orgánicos. Se utiliza en la vida cotidiana como medio contra las polillas.

El esqueleto carbonado de la molécula del naftaleno, consta de dos núcleos bencénicos, que se condensan con la ayuda de dos átomos de carbono vecinos comunes. En la molécula del naftaleno, al igual que en la molécula del benceno, no existen enlaces simples ni dobles, aunque en las fórmulas I y II condicionalmente están mostrados cinco dobles enlaces que alternan con los simples. La aromaticidad aquí está condicionada por la conjugación de 10 electrones π (véase § 42, la regla de Hückel).

I

II

naftaleno

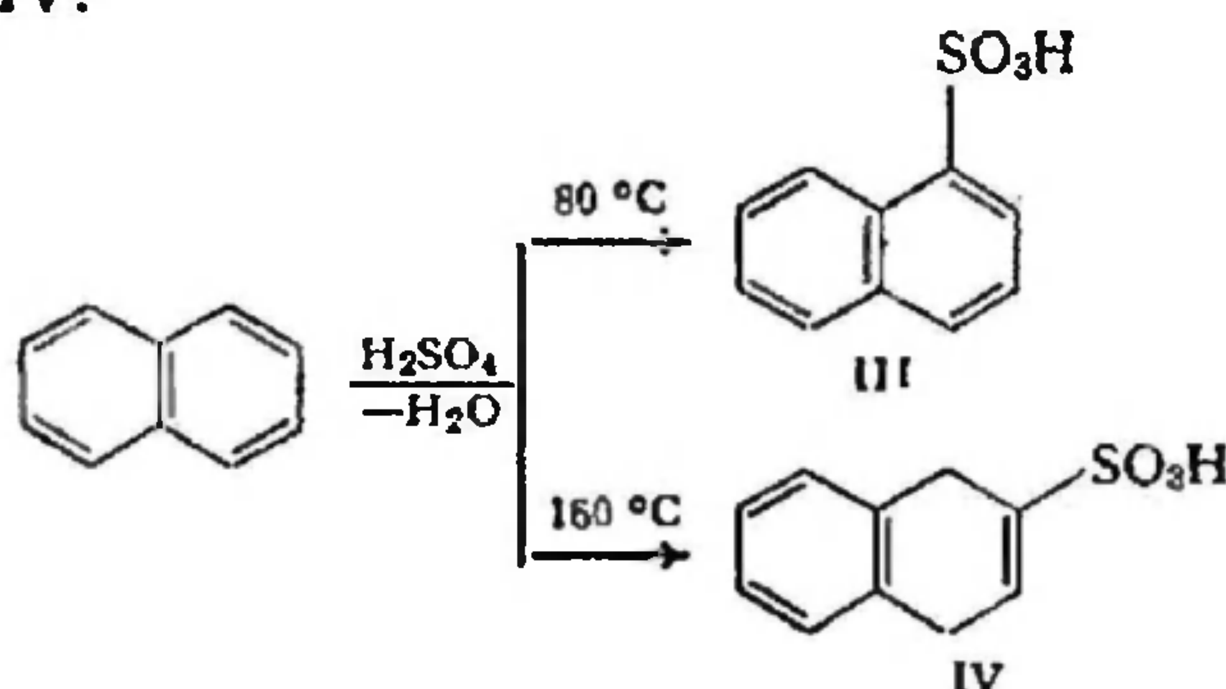
En la molécula del naftaleno no todos los átomos de carbono están equilibrados. Se diferencian los carbonos α (posiciones 1, 4, 5, 8) y los carbones β (posiciones 2, 3, 6, 7).

Las investigaciones roentgenográficas de los cristales de naftaleno muestran que la molécula del naftaleno tiene una estructura plana y que la longitud de todos los enlaces carbono-carbono es intermedia entre las longitudes de los enlaces simple y doble.

El *número de isómeros* de los derivados del naftaleno es mayor que el de los derivados del benceno. Para los naftalenos monosustituidos son conocidos dos isómeros: α y β. Los derivados disustituidos con iguales sustituyentes tienen 10 isómeros (1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6-, 2,7-) y los diferentes sustituyentes tienen 14 isómeros. La posición de un sustituyente en la molécula del naftaleno generalmente se designa con cifras. La posición 1,8 a menudo se nombra *peri* (del griego, cercano) y la 2,6, *amfi* (del griego, por dos lados).

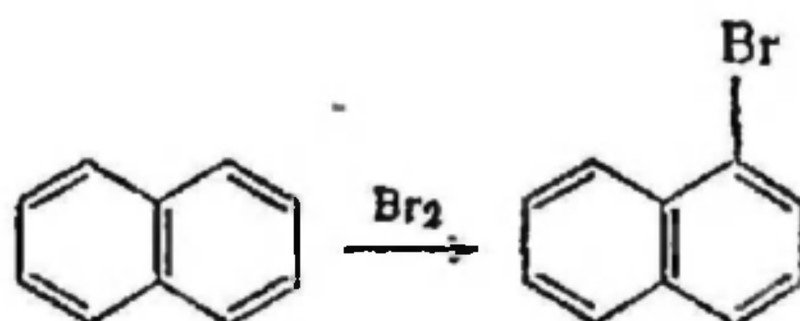
Por las *propiedades químicas*, el naftaleno es un hidrocarburo aromático que hace recordar el benceno. Sin embargo, él revela un carácter más insaturado, ya que participa en las reacciones de adición con mayor facilidad que el benceno. Las reacciones de sustitución se efectúan más fácilmente en las posiciones α que en las posiciones β. En algunos casos el tipo de orientación puede ser cambiado por las condiciones de la reacción.

Reacciones de sustitución. I. Sulfonación es una de las reacciones de sustitución característica para el naftaleno, además, en dependencia de las condiciones de la reacción, puede ser obtenido tanto el ácido α-naftalen sulfónico III, así como el ácido β-naftalen sulfónico IV:

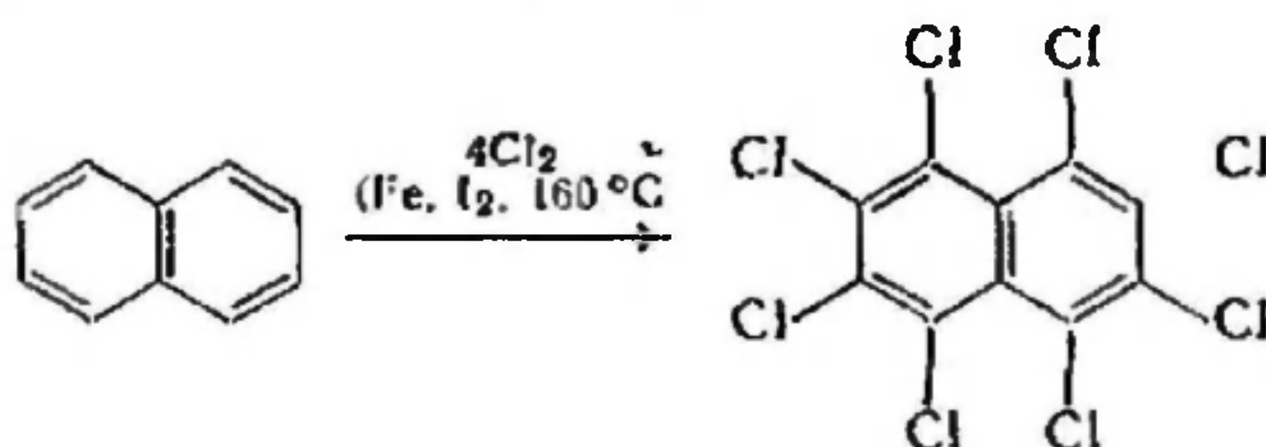


A una temperatura más baja se forma el ácido α-naftalen sulfónico. Ya que las posiciones α del naftaleno son más reactivas, entonces la velocidad de la sulfonación en las posiciones α es mucho mayor que la en las posiciones β. Sin embargo, la estabilidad del ácido β naftalen sulfónico es superior que la del isómero α; por eso, al elevar la temperatura, el ácido α-naftalen sulfónico se covierte en un isómero β.

2. Halogenación del naftaleno conlleva a la formación fácil de los derivados α halogenados. Así, en la bromación se obtiene α-bromonaftaleno:

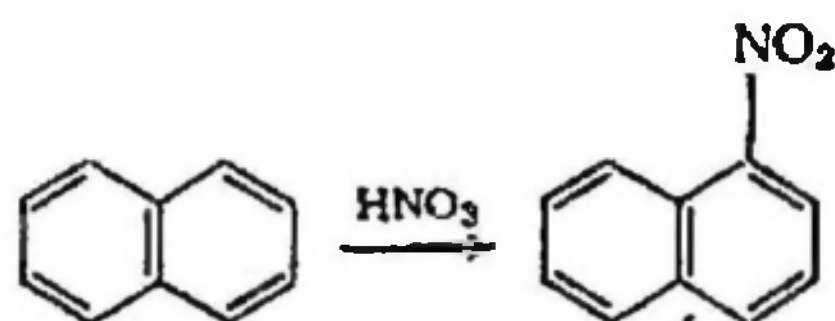


Dentro de los derivados clorados del naftaleno actualmente llaman la atención los derivados policlorados, hasta el producto de la completa sustitución, el percloronaftaleno:

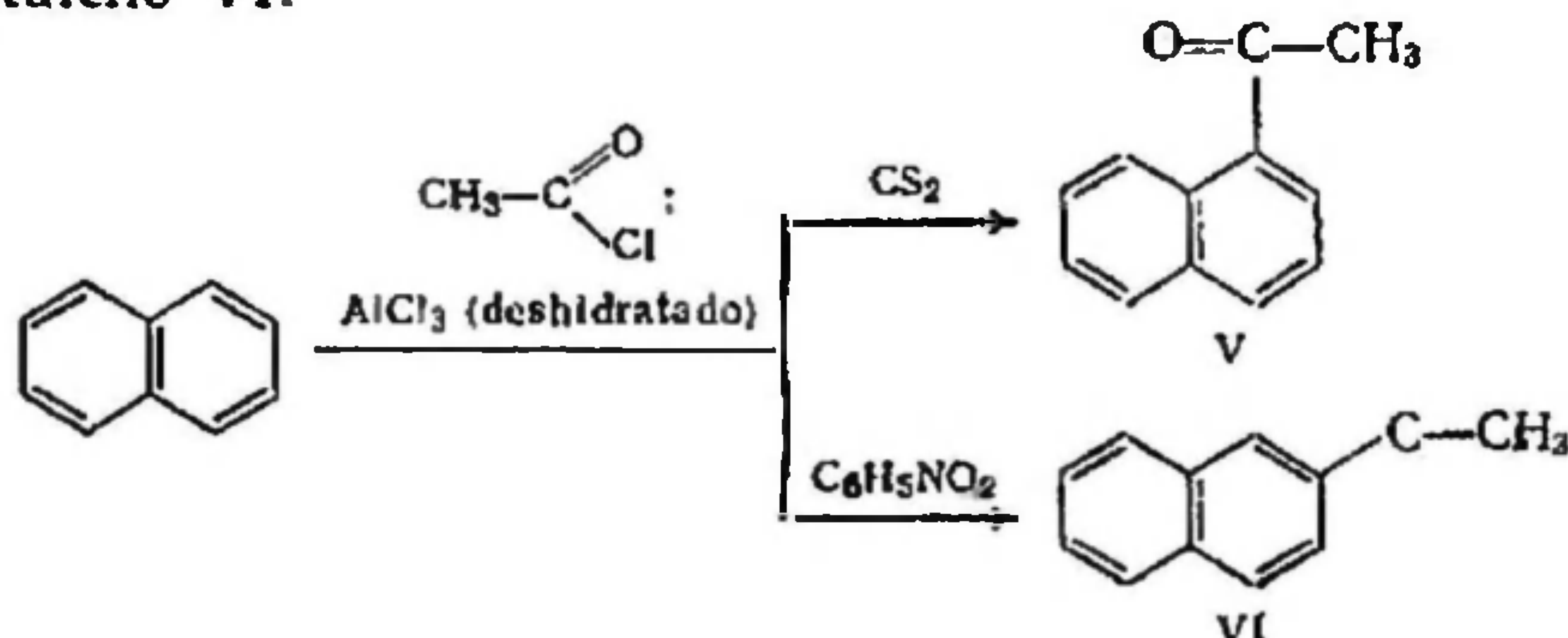


Esta sustancia parecida a la cera, que se nombra *halowax* se emplea como dieléctrico.

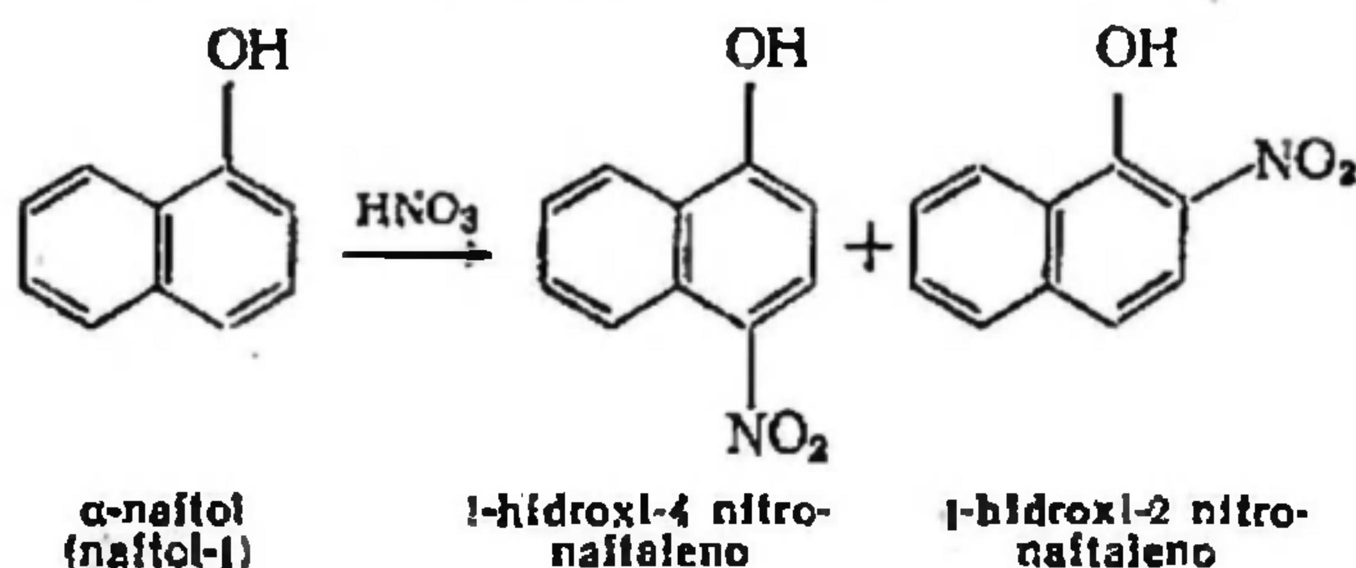
3. La nitración conduce a la formación del α-nitronafraleno:



4. En la acetilación, en dependencia de las condiciones (temperatura, disolvente) se obtiene el α-acetilnaftaleno V o el β-acetilnaftaleno VI:

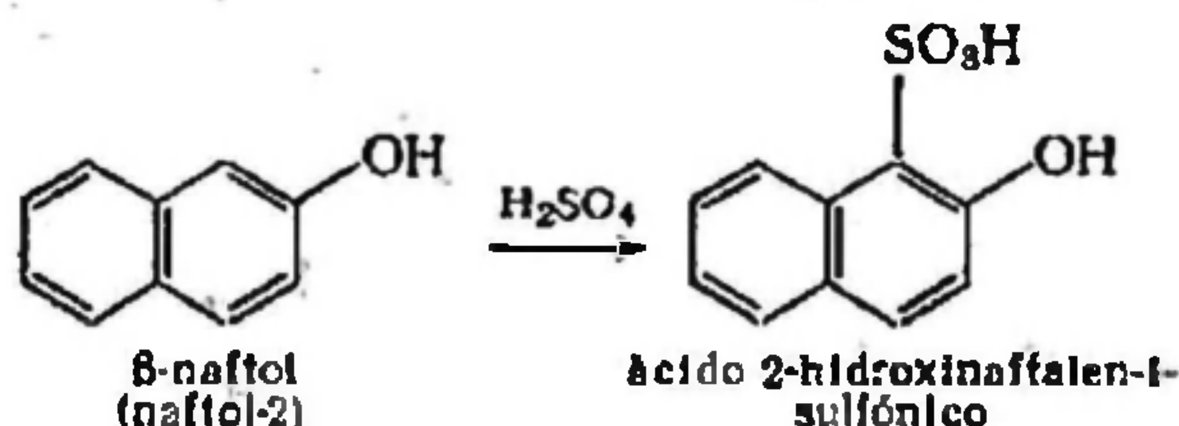


En comparación con el benceno, las reglas de orientación en la molécula del naftaleno son más complejas. Si en la molécula del naftaleno se tiene un orientante de primer género (por ejemplo, el grupo OH) en la posición α entonces el sustituyente entrará en el mismo núcleo en la posición 4 ó 2:



α-naftol (naftol-1) 1-hidroxi-4 nitronaftaleno 1-hidroxi-2 nitronaftaleno

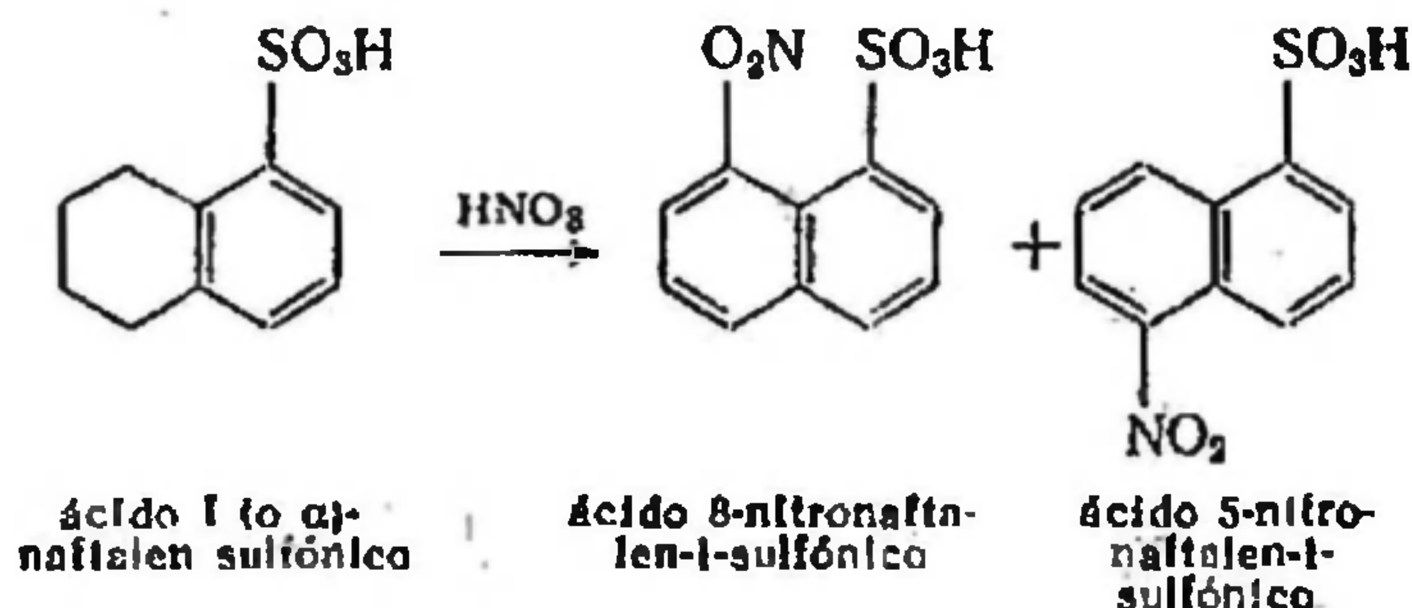
Si el mismo orientante se encuentra en la posición β, entonces el sustituyente ingresa en la posición α más cercana:



β-naftol (naftol-2) ácido 2-hidroxinaftalen-1-sulfónico

Al existir en la molécula del naftaleno un orientante de segundo género (por ejemplo, el grupo SO_3H) en las posiciones α

o β, el nuevo sustituyente entra en otro núcleo preferentemente en la posición α. Por ejemplo, en la nitración del ácido α-naftalen sulfónico se forman:

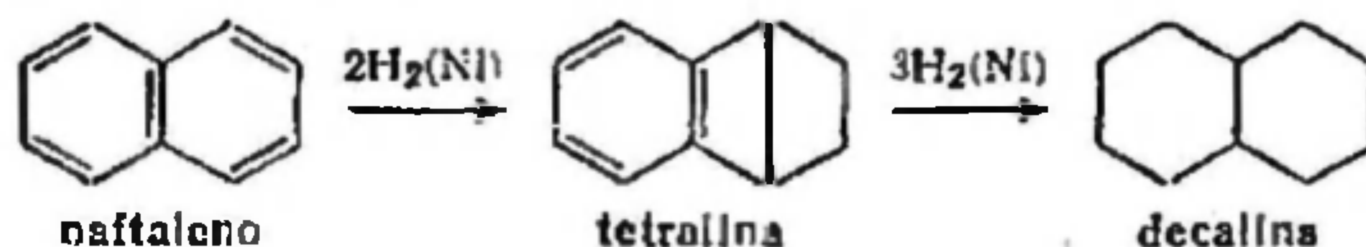


ácido 1 (o α)-naftalen sulfónico — ácido 8-nitronaftalen-1-sulfónico — ácido 5-nitronaftalen-1-sulfónico

En la nitración del ácido β-naftalen sulfónico, el grupo nitro entra en la posición 5 ó 8.

Tal orientación se hace comprensible, si recordamos que los orientantes de primer género *facilitan* la ulterior sustitución electrofílica, y los orientantes de segundo género la *dificultan*. Por eso, en el último caso la orientación del sustituyente al otro núcleo es más ventajoso.

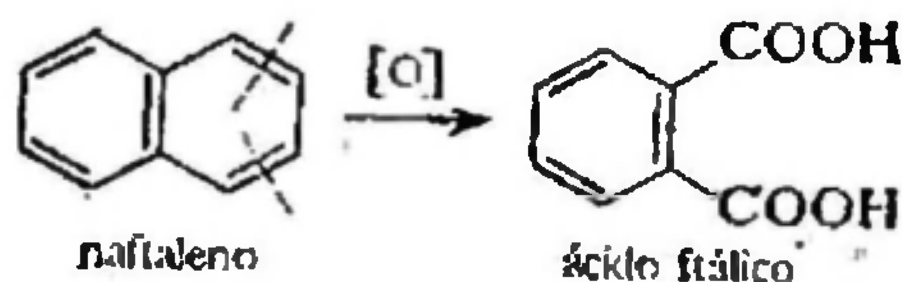
Reacciones de adición. Un ejemplo es la reacción de hidrogenación del naftaleno. El naftaleno con mayor facilidad, que el benceno, reacciona con el hidrógeno, con la particularidad de que primeramente se hidrogeniza un núcleo (160 °C, 30 kgf/cm²) y se forma el tetrahidronaftaleno, o sea, la *tetralina*, mientras que el producto final de la hidrogenación (200 °C; 20 kgf/cm²) es el decahidronaftaleno, la *decalina*:



naftaleno — tetralina — decalina

La tetralina y la decalina son líquidos de alta temperatura de ebullición (puntos de ebullición, 207 °C y 190 °C, respectivamente), son disolventes de las resinas y grasas y aditivos a los combustibles para motores.

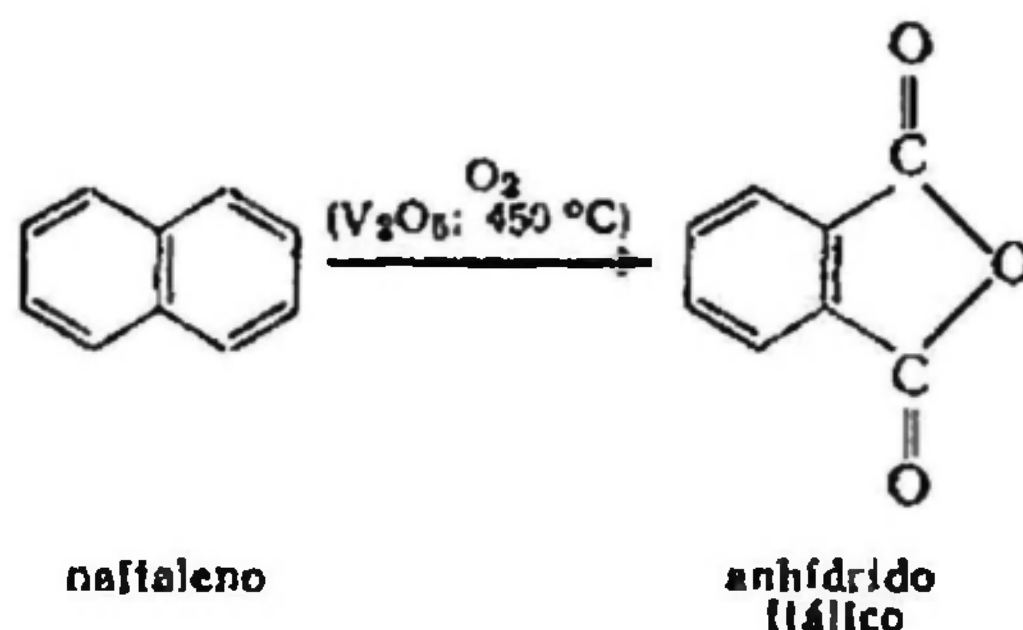
Oxidación. El naftaleno se oxida más fácilmente que el benceno, con esto uno de los núcleos bencénicos se destruye y sus carbonos α se transforman en grupos carboxilos; se forma el ácido ftálico dibásico:



naftaleno — ácido ftálico

A escala industrial esta reacción se realiza oxidando el naftaleno con el oxígeno del aire en presencia del pentóxido de vanadio

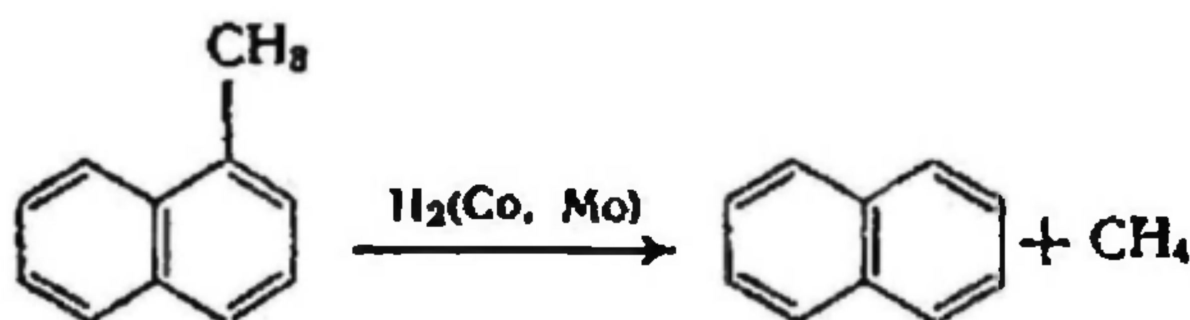
a 450 °C. En la práctica se obtiene el anhídrido ftálico, ya que el ácido ftálico en las condiciones de la reacción pierde el agua:



El anhídrido ftálico se utiliza ampliamente como semiproducto en diferentes síntesis. A los productos de la oxidación del naftaleno pertenecen también las dicetonas que se nombran *naftoquinonas* (véase § 89).

La fuente principal de naftaleno es el alquitrán de hulla. El naftaleno se libera de las impurezas ácidas (fenoles y otros), tratándolos con una solución de álcali, con esto las impurezas pasan a la solución y el naftaleno se escurre y luego se purifica mediante la sublimación.

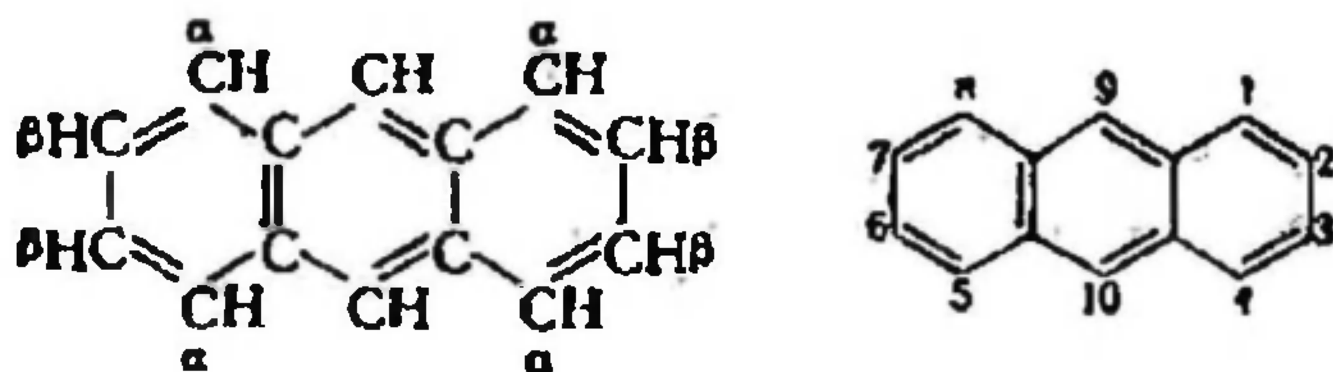
Como segunda fuente importante sirve el petróleo crudo. En los productos de la reformación catalítica del petróleo hay gran cantidad de metilnaftalenos, que se transforman en naftaleno mediante la hidrodesalquilación catalítica (750 °C):



Como ya se ha señalado, el naftaleno se utiliza en calidad de materia prima para la obtención del anhídrido ftálico, el ácido ftálico, los ácidos naftalen sulfónicos y otros sustituidos.

§ 52. **Antraceno.** Grandes cantidades de antraceno $C_{14}H_{10}$ se contiene en el alquitrán de hulla, y el aceite antracénico, del cual se separa mediante la cristalización y purifica por medio de la destilación. El antraceno puro es una sustancia cristalina incolora con fluorescencia azul (punto de fusión, 217 °C; punto de ebullición, 354 °C), no se disuelve en el agua, sino se disuelve bien en el benceno caliente.

El antraceno es un hidrocarburo aromático multinuclear con tres núcleos bencénicos condensados linealmente, de estructura plana:

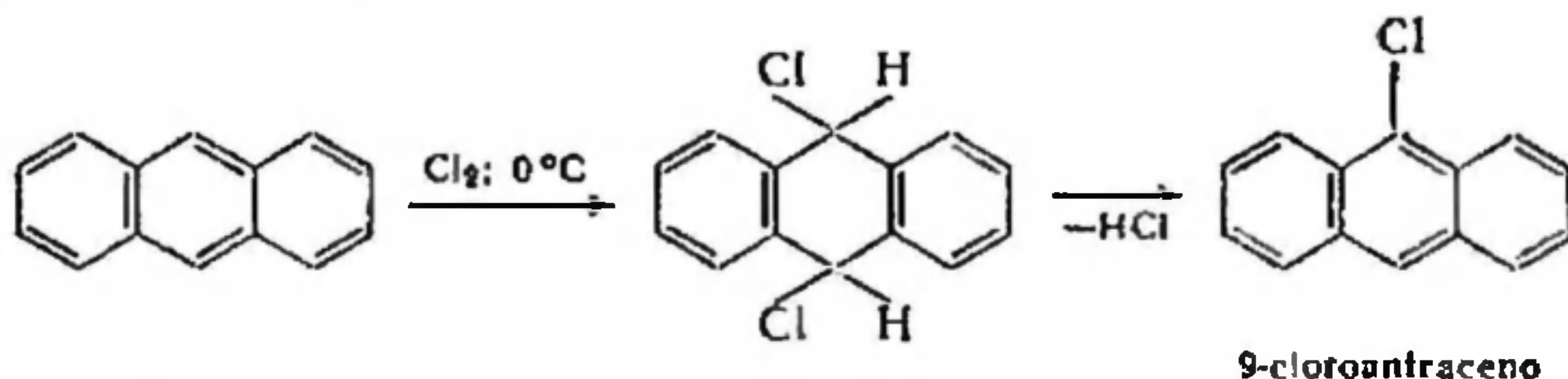


En la molécula del antraceno, al igual que en la molécula del naftaleno, no todos los átomos de carbono tienen igual posición con relación a los átomos de carbono comunes. Se diferencian las posiciones: α(1-, 4-, 5-, 8-), β(2-, 3-, 6-, 7-) y *mezo* (9-, 10-). Así pues, los antracenos monosustituidos pueden tener tres isómeros: α, β y *mezo* -isómeros. En la fórmula del antraceno tampoco hay un completo equilibrio de enlaces, los enlaces más cortos son α—β.

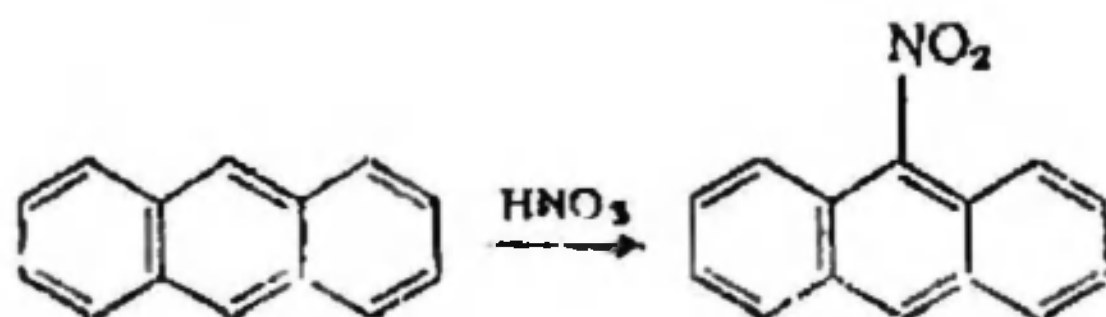
Por las propiedades químicas el antraceno es semejante al naftaleno y al benceno, pero es más activo que ellos. Revela un carácter aromático en las *reacciones de sustitución* (halogenación, nitración, sulfonación), pero también fácilmente entra en las *reacciones de adición*. Las posiciones 9 y 10 (*mezo*-) se caracterizan por tener la mayor actividad, por eso las reacciones de sustitución y las de adición transcurren más fácilmente en el núcleo medio. Debido a la adición en las posiciones 9 y 10, ambos núcleos laterales adquieren sextetos aromáticos y su estado se hace estable.

De las *reacciones de sustitución* estudiaremos las siguientes.

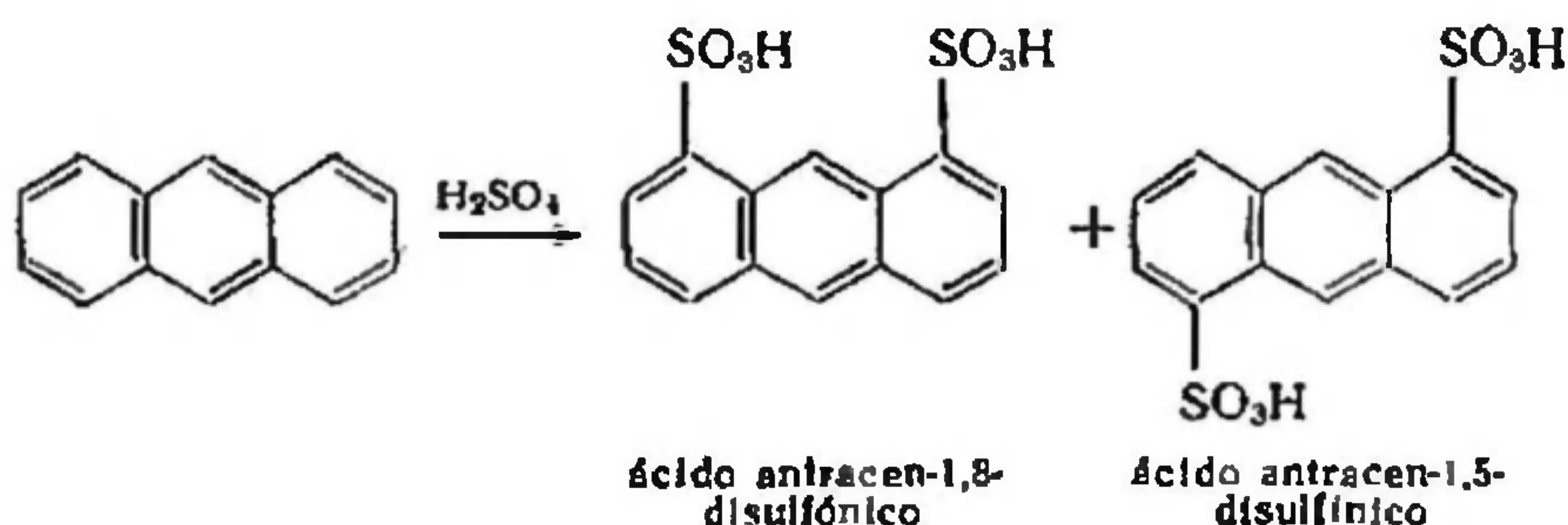
1. Halogenación. El cloro o el bromo a 0 °C primeramente se adiciona en la posición 9 y 10, formando un dicloruro o un dibromuro, del cual se desprende, al calentarlo débilmente, un halogenuro de hidrógeno y se obtiene un producto de sustitución:



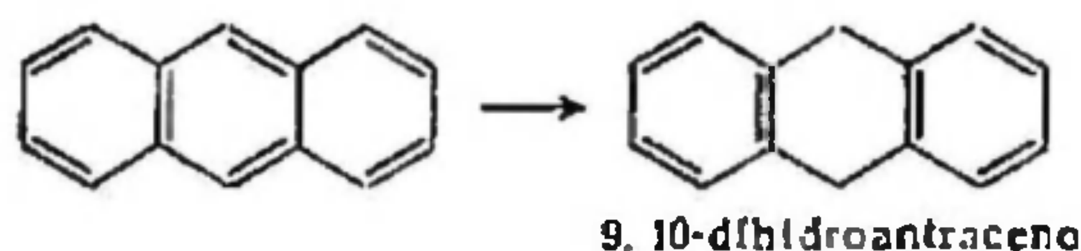
2. Nitración. Al actuar el ácido nítrico, inicialmente se forma un producto estable de adición y, después de desprenderse de éste el agua, se forma un producto de sustitución, el 9-nitroantraceno.



3. Sulfonación del antraceno se realiza fácilmente en los núcleos extremos y así se forma una mezcla de ácidos α-disulfónicos:

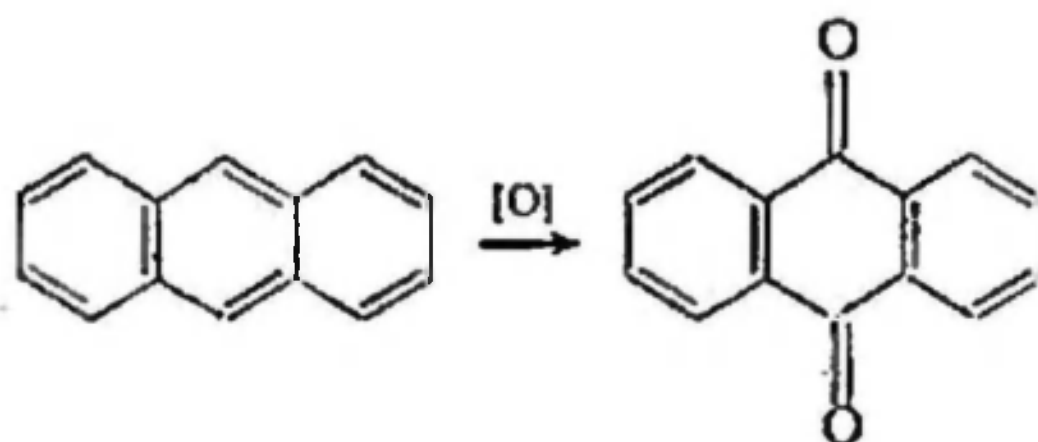


De las *reacciones de adición* resulta interesante la de hidrogenación. El antraceno se hidrogeniza con facilidad en las posiciones 9 y 10 por el hidrógeno en el momento de su desprendimiento, por ejemplo, el sodio en alcohol hirviendo:



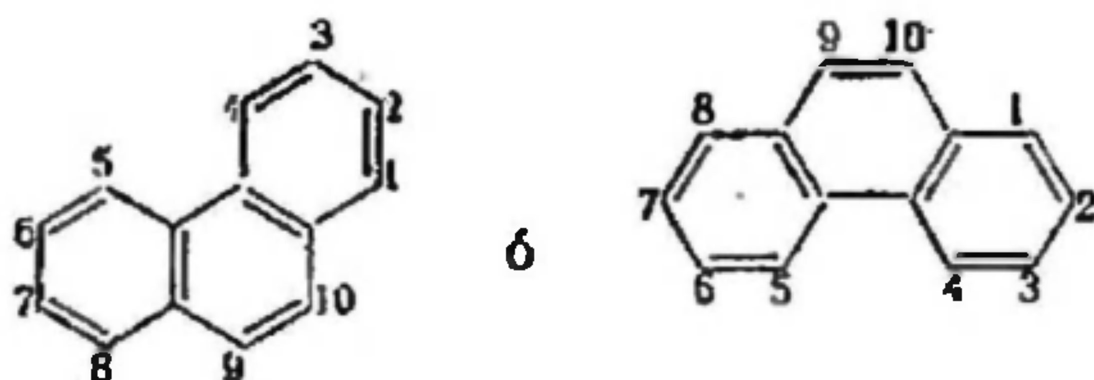
En la hidrogenación catalítica completa se forma el perhidroantraceno $C_{14}H_{24}$.

La *oxidación* del antraceno por la mezcla crómica y por otros oxidantes produce la antraquinona (véase § 89):



El antraceno es un producto industrial, del cual se obtienen colorantes, por ejemplo, la alizarina. Grandes cantidades de antraceno se emplean en la producción de la antraquinona.

§ 53. Fenantreno. El hidrocarburo fenantreno $C_{14}H_{10}$ es un isómero del antraceno, pero se diferencia de éste por la disposición de los núcleos bencénicos:



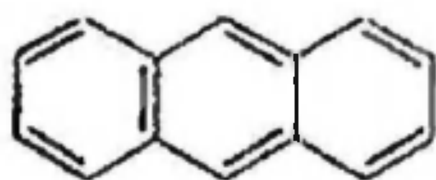
Esta es una sustancia cristalina, incolora (punto de fusión, 100 °C, punto de ebullición, 340 °C), se encuentra en la fracción antracénica del alquitrán de hulla.

El fenantreno tiene un carácter aromático. Por las propiedades químicas éste hace recordar el naftaleno, pero se diferencia por su mayor insaturación. Esto se refleja en la facilidad con que transcurren las reacciones de adición. Las posiciones 9 y 10 se caracterizan por tener una singular actividad. Este enlace en la molécula del fenantreno recuerda el doble enlace ordinario.

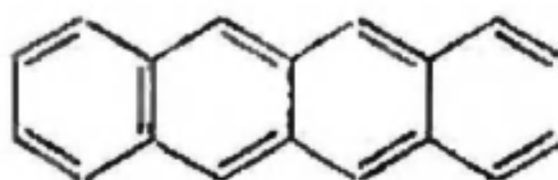
El fenantreno mismo no es objeto de gran interés práctico, pero muchos compuestos naturales complejos, que tienen valor fisiológico, contienen anillo fenantrénico. Estos son los esteroides, las hormonas sexuales, la vitamina D, los alcaloides y otras sustancias que estudiaremos posteriormente.

§ 54. **Hidrocarburos con muchos núcleos condensados.** Las fracciones superiores del alquitrán contienen una cantidad considerable de compuestos complejos con muchos núcleos condensados. Estos pueden servir de materiales inciales para las síntesis de diferentes semiproductos, colorantes y sustancias medicinales. Por su estructura (por la disposición de los ciclos) algunos compuestos aromáticos policíclicos tienen parecido con el antraceno, y algunos, con el fenantreno.

En la molécula del antraceno los núcleos bencénicos están condensados *linealmente* (los centros de los nucleos descansan en una recta). El antraceno se lo puede nombrar 2,3-benznaftaleno. El siguiente hidrocarburo con cuatro núcleos condensados lineales lleva el nombre de 2,3-benzantraceno, sus nombres triviales son *naftaceno* o *tetraceno* (punto de fusión, 343 °C)



antraceno



naftaceno

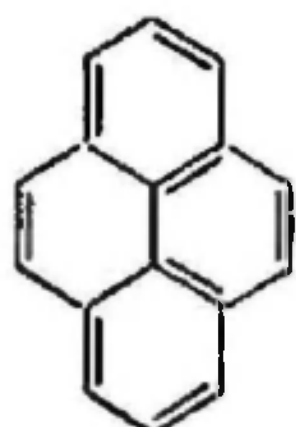
El nombre general de este tipo de compuestos es *acenos*; estos son sistemas *lineales*. Son sustancias coloreadas.

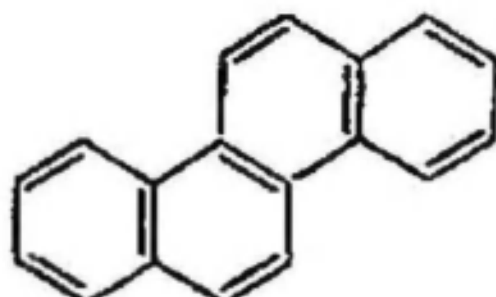
Aumentando el número de ciclos, disminuyen las propiedades aromáticas (la extensión de un sexteto de electrones). Estos compuestos recuerdan los hidrocarburos poliénicos con enlaces conjugados (se oxidan fácilmente).

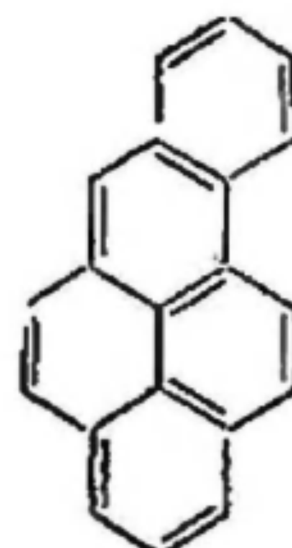
Los derivados del tetraceno, hidrogenados parcialmente, descansan en la base de importantes antibióticos de la serie de tetraciclina.

Los sistemas multinucleareas, que están formados por el tipo del fenantreno, donde los centros de no todos los núcleos bencénicos descanzan en una recta, reciben el nombre de *sistemas angulares*. Estos poseen un carácter aromático más manifestado que

los acenos (disponen de dos sextetos de electrones). Ejemplos de éstos son el pireno, el criseno y el benzpireno:


pireno


criseno


benzpireno

Se ha determinado que algunos de los compuestos cíclicos polinucleares provocan la enfermedad de exemas y la formación de tumores malignos, o sea, que poseen propiedades cancerígenas. De ejemplo sirve el benzpireno $C_{20}H_{12}$, que es una de las sustancias cancerígenas más peligrosa. El benzpireno se forma durante la pirólisis de los combustibles hidrocarbúricos con insuficiencia de oxidante. En los productos de la coquefacción del alquitrán de hulla y en los gases de escape del transporte automovilístico se encuentran muchas sustancias que poseen propiedades cancerígenas.

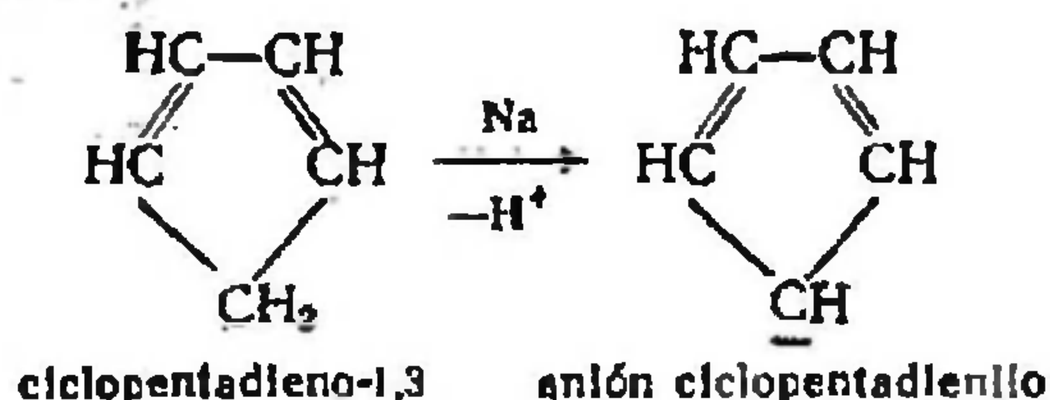
COMPUESTOS AROMÁTICOS NO BENCÉNICOS

Existen compuestos, en cuyas moléculas los electrones π se encuentran en una conjugación circular, aunque en estas moléculas no existen ciclos bencénicos. El carácter aromático se revela con mayor evidencia en aquellos compuestos, en los que el ciclo contiene 6 electrones π, o sea, se forma un sexteto de electrones aromático.

Estos compuestos reciben el nombre *de compuestos aromáticos no bencénicos.* Pueden poseer carácter aromático no sólo los compuestos carbocíclicos, el esqueleto de los cuales está construido sólo por átomos de carbono, sino también los heterocíclicos, que tienen en el ciclo también otros átomos: oxígeno, nitrógeno y azufre.

Además de las moléculas neutrales, pueden revelar propiedades aromáticas también los iones orgánicos (aniones y cationes). Los ejemplos característicos son el *anión ciclopentadienilo* y el *catión tropilio.*

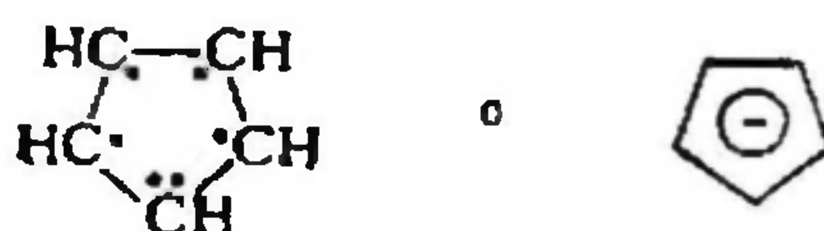
El *ciclopentadieno-1,3* y el *anión ciclopentadienilo.* El hidrocarburo C_5H_6 es un hidrocarburo cíclico diénico, que posee un carácter no saturado. A diferencia de otros compuestos similares, él posee propiedades ácidas, hasta más fuertes que los alquinos-1. El hidrógeno del grupo CH_2 puede sustituirse por un metal. Al actuar los metales alcalinos en los disolventes orgánicos, se desprende un protón y se forma un compuesto, que lleva carga negativa $(C_5H_5)^-$, el anión ciclopentadienilo:



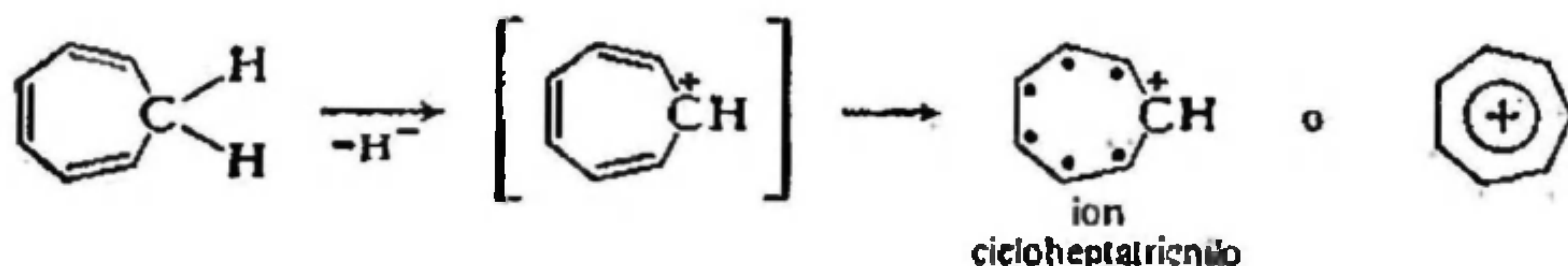
ciclopentadieno-1,3 anión ciclopentadienilo

En este anión dos electrones indivisibles no se localizan en un átomo de carbono, sino que junto con los cuatro electrones π de los dos dobles enlaces

forman un sexteto aromático de electrones π. En el anión todos los átomos de carbono son equivalentes:



El *ion cicloheptatrienilo*. Como resultado del desprendimiento del ion de hidrido H^- de la molécula del ciclopentatrieno, en el anillo quedan seis electrones π, que se deslocalizan formando un sexteto electrónico estable:



El ion cicloheptatrienilo $(C_7H_7)^+$ es muy reactivo.

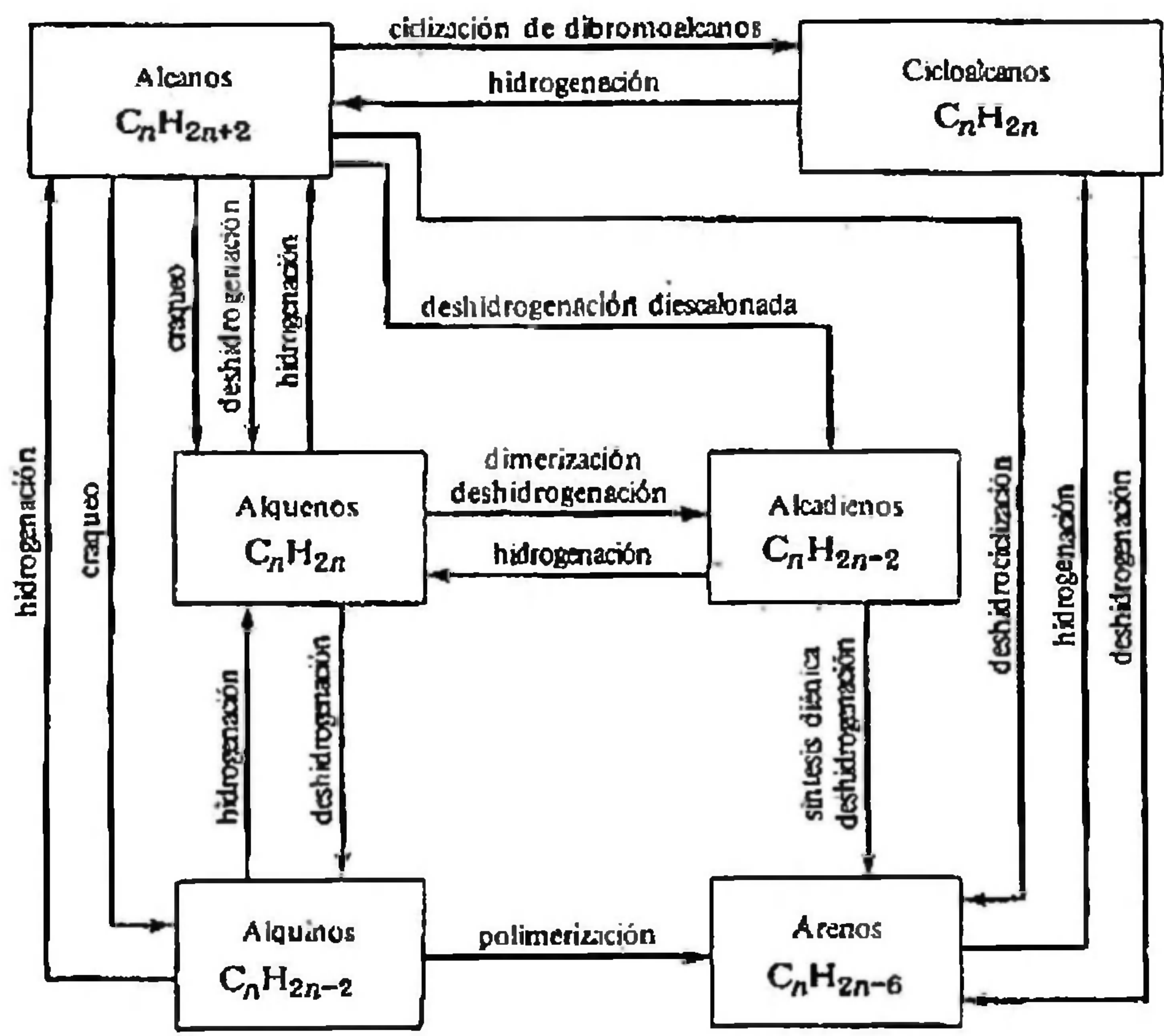
El *azuleno*. Un representante de los compuestos dicíclicos, que no contienen ciclos bencénicos pero que poseen carácter aromático, es el azuleno $C_{10}H_8$. El azuleno es una sustancia cristalina de color azul oscuro. Es isómero al naftaleno, pero en su molécula, a diferencia del naftaleno, se condensan ciclos de diferente magnitud, de cinco y siete miembros (fórmula I):



El azuleno es menos estable que el naftaleno: al calentarlo a más de 350 °C en ausencia de aire, éste se isomeriza formando el naftaleno. La molécula del azuleno es polar (μ = 1,0 D). En los ciclos de cinco y siete miembros, están contenidos seis electrones dislocalizados, y de esta forma, la molécula del azuleno (fórmula II) es una combinación de dos iones: el anión ciclopentadienilo y el catión tropilio. Sin embargo, como ha sido determinado, aquí no existe una completa ionización, 10 electrones π participan en la formación de una sola nube π-electrónica.

§ 55. Los hidrocarburos son fundamento de la Química orgánica. En los capítulos anteriores fueron descritos los distintos tipos de hidrocarburos. Sustituyendo los átomos de hidrógeno en los hidrocarburos por otros átomos o grupos, se puede pasar a nuevas clases de compuestos orgánicos. En los últimos decenios, los hidrocarburos se han convertido en la forma más importante de materia prima para la industria de la síntesis orgánica. Un gran número de sempiroductos que se obtienen en la industria de los hidrocarburos, se emplean posteriormente para las síntesis del caucho, masas plásticas, fibras sintéticas, detergentos, colorantes, y preparados farmacéuticos.

En la actualidad se utilizan ampliamente los métodos industriales de transformación mutua de los hidrocarburos de diferentes series homólogas. El esquema 4 da una idea sobre estas transformaciones.



CAPÍTULO 8

Petróleo

§ 56. Petróleo, su elaboración y aplicación. El *petróleo* es uno de los más importantes minerales naturales y una de las fuentes fundamentales para la obtención del combustible técnico. En la actualidad la utilización de los tipos fundamentales de combustible se distribuye aproximadamente así: hulla ~32%, petróleo, gas ~59%, hidroenergía ~7%, energía atómica ~2%. Los depósitos de petróleo y de gases más importantes en la URSS son los de Siberia Occidental, Tiumen, y el de Tartaria.

Sobre el *origen del petróleo* fueron enunciadas diferentes hipótesis. Los partidarios del origen orgánico del petróleo consideran que el petróleo se formó de los productos de la descomposición de las sustancias orgánicas de origen marino. Como demostración alegaban la presencia en el petróleo de sustancias características a los organismos vivos, como los ácidos grasos, los esteroides, las hormonas y la clorofila. Los partidarios del origen inorgánico del petróleo consideran, que los hidrocarburos pudieron obtenerse de elementos en la etapa inicial de la formación de los planetas. Uno de los argumentos es el descubrimiento de cantidades considerables de metano en la atmósfera de grandes planetas. En los cuerpos cósmicos (por los métodos de cromatografía de gases y los espectroscópicos) fueron detectados hidrocarburos, aminoácidos y otros compuestos, que se encuentran en los organismos vivos y en los productos de su descomposición.

Según las suposiciones de los partidarios de la teoría de carburos (por primera vez ésta fue enunciada por D. I. Mendeléiev), el petróleo se formó por la acción del agua sobre los carburos de metales, que se encuentran en las profundidades de la Tierra. Esta hipótesis explica el descubrimiento de ricos yacimientos de petróleo a una profundidad de 2 a 3 km. A esta profundidad el petróleo no pudo surgir a partir de los organismos vivos.

El petróleo es conocido por el hombre desde la remota antigüedad (varios siglos antes de nuestra era).

El betún resinoso que se forma del petróleo que llega a la superficie, se utilizaba como un material de construcción aglutinante, y también con fines medicinales (curaban la sarna, los accesos, los dolores de oídos y de las articulaciones). Los antiguos griegos, romanos y chinos utilizaban el petróleo

con fines bélicos. Los árabes en el siglo I antes de nuestra era tenían instalaciones para destilar el petróleo.

Hasta mediados del siglo XIX, el petróleo se extraía por un método primitivo, a mano, lo extraían de pozos no muy profundos. El primer pozo perforado comenzó a trabajar en Ujta (Rusia) en el año 1855 (posteriormente en América). A principio de los años 60 del siglo XIX, del método manual de perforación se pasó al mecánico, de percusión y el petróleo extraído comenzó a someterse a la destilación.

En el período inicial del desarrollo de la industria de petroleo, el producto principal fue el keroseno que se empleaba para la iluminación. La gasolina, por el peligro que representaba su manejo, se botaba (se vertía en los barrancos y en el mar). La parte del petróleo que quedaba después de la destilación del keroseno se quemaba en los hornos. En los años 80 fue establecido, que del petróleo pueden obtenerse los hidrocarburos aromáticos. La primera instalación de craqueo en el mundo fue propuesta por el ingeniero constructor V. G. Shújov (1890). Sólo en el año 1912 la patente para el proceso de craqueo fue adquirida en América.

El petróleo crudo es un líquido oleoginoso de color desde pardo claro hasta negro (en dependencia del yacimiento). Los diferentes petróleos no sólo tienen el color distinto, sino también el olor y la viscosidad. La densidad del petróleo oscila dentro de los límites de 0,7 a 0,9.

Por su *composición* el petróleo es una mezcla compleja, compuesta principalmente por hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos (nafténicos) y aromáticos. Las parafinas gaseosas inferiores acompañan el petróleo (gas natural de petróleo), parcialmente disueltos en él, y si se acumulan en gran cantidad, el petróleo, bajo la presión de ellos, sale de la tierra en forma de fuente. En los hidrocarburos líquidos están disueltos también hidrocarburos sólidos superiores.

Los petróleos que contienen gran cantidad de hidrocarburos parafínicos reciben el nombre de *parafínicos*. A éstos pertenecen, por ejemplo, el petróleo soviético de la región de Grozny y Asia Central y el de Pensilvania en los Estados Unidos. Los petróleos ricos en cicloparafinas se nombran *nafténicos*, por ejemplo, el de Bacú y otros. Existen petróleos ricos en hidrocarburos aromáticos: los de los Urales, ucranianos, de la isla de Borneo, el petróleo rumano y otros.

Además de hidrocarburos, en la composición de los petróleos en pequeñas cantidades entran compuestos que contienen oxígeno (ácidos nafténicos, fenol), azufre (tiofeno y sus derivados) y nitrógeno (diferentes compuestos heterocíclicos).

El petróleo es un combustible muy valioso, al igual que el gas, posee una capacidad calorífica elevada. En la combustión de 1 kg de petróleo se desprende 46 000 kJ. Por la capacidad calorífica el petróleo supera a otros tipos de combustible. Es muy fácil de transportarlo y de almacenar.

Destilación del petróleo. La elaboración común del petróleo reside en su destilación, o sea, en la separación de éste en cortes (fracciones) que se diferencian por la temperatura de ebullición. Es un *método físico* de elaboración del petróleo.

Las fracciones más importantes son las siguientes:

1. Fracción hasta los 40° C la consisten los productos gaseosos, disueltos en el petróleo, o sea, los alcanos normales y ramificados del C_1 a C_5. El gas de petróleo licuado (*gas de balones*) está compuesto principalmente de propano y butáno. Al enfriar el gas de petróleo bajo la presión y al hacerlo pasar por una torre que ha sido rellenada de coque y rociada por aceites pesados, se obtiene la gasolina de baja temperatura de ebullición.

2. *Fracción de gasolina* (40—180 °C) contiene hidrocarburos de C_5 a C_{10}, es decir: alcanos normales y ramificados, cicloalcanos, alquilbencenos, — en total más de 100 compuestos diferentes.

3. *Fracción de keroseno* (180—270 °C) contiene hidrocarburos de C_{10} a C_{15} y se emplea para el craqueo y como combustible en los motores a reacción.

4. *Gasoil* (aceite diesel, 270—360 °C) contiene hidrocarburos de C_{12} a C_{20}, se utiliza en la obtención de aceites lubricantes, como combustible diesel y para el craqueo.

5. Residuos del petróleo, que ebullen a una temperatura superior a 360 °C, comúnmente nombrados *mazut* (40—50% del petróleo inicial), se utilizan para el craqueo, y también para la obtención de aceites lubricantes pesados, vaselina, parafina y otros.

El residuo sólido después de la extracción de todas las fracciones, nombrado *alquitrán de petróleo crudo*, contiene parafinas superiores hasta C_{50}, se le sopla aire y bajo el nombre de *asfalto* se utiliza en la construcción de caminos. Del alquitrán de petróleo crudo puede obtenerse también el coque. Los petróleos que dan cantidades considerables de alquitrán de petróleo crudo, llevan el nombre de *asfálticos.*

La destilación repetida de las fracciones ligeras hace posible dividir a éstas en cortes que ebullen en intervalos mucho más estrechos. Por ejemplo, de la fracción de gasolina se separan: el éter de petróleo (40—70 °C), la gasolina para aviación (70——100 °C), la gasolina para automóviles (100—120 °C) y otras. De la misma manera pueden ser obtenidas fracciones más estrechas del keroseno. De las fracciones de alta temperatura de ebullición se separan hidrocarburos individuales: pentanos, hexanos, ciclopentano, ciclohexano, sus derivados metílicos; y los hidrocarburos aromáticos: benceno, tolueno y xilenos.

Del petróleo se han separado e identificado alrededor de 150 hidrocarburos puros con los puntos de ebullición hasta 250 °C. Los productos de destilación se someten a la depuración de las impurezas de azufre y otras.

Los medios de transporte modernos exigen cada vez mayor cantidad de combustible, además, de alta calidad. El tipo fundamental de combustible para los motores de combustión interna de carburadores es la gasolina, la cual se obtiene por la destilación del petróleo crudo, de 15 a 20% del total de éste. Además, la calidad de la gasolina obtenida por la destilación directa no satisface

las exigencias de la técnica moderna. Para aumentar el rendimiento de la gasolina, y también para elevar su calidad, se recurre a la elaboración química del petróleo.

Elaboración química del petróleo. Los trabajos clásicos de V. V. Markóvnikov y sus discípulos (M. I. Konoválov, N. M. Kizhner y otros) dieron inicio a una investigación minuciosa y al estudio de la Química del petróleo. Las vías tecnológicas modernas de elaboración del petróleo, el craqueo catalítico y la reformación, están unidos a los trabajos notables de N. D. Zelinski y sus discípulos.

Craqueo es un proceso de descomposición de las moléculas de los hidrocarburos de altas temperaturas de ebullición en moléculas más simples de bajas temperaturas de ebullición, lo que permite aumentar el rendimiento de la gasolina del petróleo varias veces (hasta 60—80%).

Los métodos químicos de la elaboración del petróleo son una cadena compleja de procesos químicos: descomposición, isomerización, deshidrogenación, deshidrociclización (aromatización). En la elaboración del petróleo se utilizan también los procesos de alquilación, dimerización y otros. En todos estos procesos se forman muchos productos gaseosos (parafinas y olefinas), y también compuestos aromáticos que se emplean como materia prima en la industria de la síntesis orgánica básica. La *industria petroquímica* es la rama especial de la industria que se ocupa de la primera elaboración del petróleo. Mediante la oxidación directa de las parafinas inferiores fraccionadas (propano y butano) se obtienen los correspondientes ácidos, y mediante la cloración de éstos se obtienen valiosos semiproductos. El butano y los butilenos son materia prima para la obtención del divinilo que es un monómero para la producción del caucho sintético. Las olefinas inferiores y los hidrocarburos aromáticos son importantes semiproductos de la síntesis orgánica. La síntesis de los compuestos de alto peso molecular es inconcebible sin los monómeros, que son materia prima petroquímica accesible y barata.

Muchos microorganismos pueden desarrollarse en medios, donde la única fuente de carbono son los hidrocarburos del petróleo. Los que tienen mayor preferencia para ellos son las parafinas normales, comenzando desde el dodecano (C_{12}). En la industria ha sido asimilado el método microbiológico de obtención de un concentrado proteíno-vitamínico de los hidrocarburos del petróleo.

De la materia prima petroquímica se producen sustancias biológicas activas y medicinales, sustancias odorantes, colorantes, disolventes, plastificadores, lacas, mástiques, esmaltes, materiales de revestimiento, iniciadores de la polimerización, inhibidores de corrosión.

La importancia del petróleo para la economía nacional y para objetivos de defensa, continuamente aumenta. Para el transporte (aviones, automóviles, locomotoras Diesel, y motonaves), la téc-

nica agrícola (tractores, combinados, remolcadores), los productos del petróleo se utilizan como combustible. Los aceites de petróleo se emplean para los transformadores de las subestaciones eléctricas, para los motores, diferentes máquinas herramientas y otras.

Ultimamente con mayor frecuencia se recuerda de que las reservas de petróleo en la Tierra, no son tan grandes y se piensa en la necesidad de reducir el consumo de petróleo para fines energéticos. Acerca de esto se refirió aún en su época D. I. Mendeleíev: "El petróleo no es un combustible, — con el mismo éxito se puede quemar el dinero".

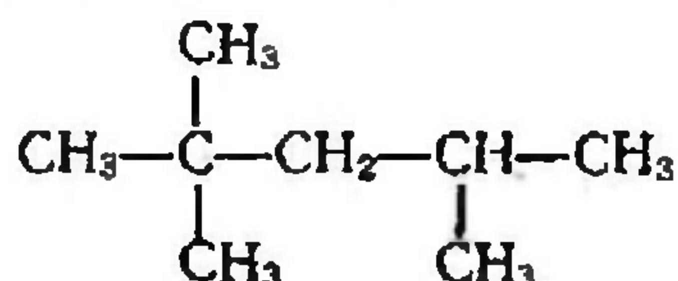
En la actualidad es muy importante el enfoque complejo para la elaboración del petróleo, es decir, un rendimiento máximo de una producción más valiosa con un mínimo de desechos, la reiterada incorporación de la materia prima no utilizada y de los reactivos al sistema de elaboración (procesos de circulación).

En el transcurso de los últimos 20 años, el petróleo es una de las principales fuentes de materia prima química; 1 tonelada de petróleo puede dar tanta cantidad de materia prima para la industria química, como 15 toneladas de lignito.

La industria petroquímica es la base sobre la que se desarrolla y en un futuro se desarrollará la industria de la síntesis orgánica.

Detonación del combustible e índice de octano. El rendimiento del motor depende del grado de compresión de la mezcla carburante. El grado de compresión es la relación del volumen inicial de la mezcla de gasolina y aire, que es inyectada en el cilindro, al volumen final después de la compresión. La elevación del grado de compresión, ofrece la posibilidad de economizar combustible y aumentar la potencia del motor. El aumento de la potencia del motor, por ejemplo, de un automóvil, significa el poder elevar la velocidad y la capacidad de carga, disminuyendo el gasto de combustible. Durante la combustión normal del combustible, la presión dentro del cilindro aumenta continuamente, la velocidad de combustión es de 20—25 m/s. Al producirse una combustión incorrecta ocurre una *detonación*, la mezcla de gasolina con el aire es expedida momentáneamente con la explosión, la velocidad de combustión es de 1500—2000 m/s. Durante la combustión es expulsada rápidamente una gran cantidad de gases, lo que conduce a un brusco aumento de la presión dentro del cilindro. El golpe de la onda detonadora contra la pared del cilindro y el pistón produce el "ruido" del motor. A consecuencia de la detonación, el motor funciona incorrectamente, disminuye su potencia, aumenta el consumo de carburante y se provoca que el motor se funda y que se rompan diferentes piezas del mismo.

Como estándar de combustible con altas cualidades antidetonantes, ha sido elegido el isooctano (2,2,4-trimetilpentano).



El índice de octano (i.o) de éste se ha tomado igual a 100. Como estándar de combustible con bajas cualidades antidetonantes se ha tomado el *n*-heptano



cuyo índice de octano se considera igual a 0.

La gasolina sometida a prueba se compara con las mezclas estándar del *n*-heptano y del isooctano. Por ejemplo, la gasolina con un I o igual a 80 posee tales propiedades antidetonantes, como la mezcla de 80% de isooctano y 20% de *n*-heptano. Mientras mayor sea el índice de octano, mayor será la calidad del carburante. El estudio de muchos hidrocarburos ha mostrado, que en la serie de las parafinas, el índice de octano disminuye en la medida que se alarga la cadena normal de los átomos de carbono y aumenta con su ramificación. Las olefinas tienen un índice de octano más alto, que aumenta en la medida en que se desplaza el doble enlace hacia el centro de la molécula. El índice de octano de las cicloparafinas es aún mayor y los hidrocarburos aromáticos son más resistentes a la detonación.

Durante la segunda guerra mundial la demanda de carburante con alto índice de octano alcanzó inmensas dimensiones y la producción de hidrocarburos isoparafínicos individuales se convirtió en la rama más importante de la industria petroquímica. La producción mundial de las parafinas alcanzó millones de toneladas. Fueron dominadas dos vías: la dimerización de las olefinas con la posterior hidrogenación catalítica del producto y la alquilación del isobutano por las olefinas (véase § 32).

Mezclando los compuestos obtenidos con otros hidrocarburos y diferentes aditivos, se prepara el combustible de la calidad necesaria.

Las propiedades antidetonantes del carburante pueden ser elevadas añadiéndole al combustible algunas sustancias. El aditivo más importante es el tetraetilo de plomo $Pb(C_2H_5)_4$ (T. E. P). En la técnica la composición que tiene este aditivo se nombra *líquido antidetonante*, y la gasolina a la cual se le añade este líquido recibe el nombre de gasolina antidetonante. En la composición del líquido antidetonante entran: 63% $Pb(C_2H_5)_4$, 26% de dibromoetano $CH_2Br—CH_2Br$, 9% de dicloroetano $CH_2Cl—CH_2Cl$, y colorante. Al añadirle 1—2 ml de T. E. P al de gasolina, el índice de octano aumenta en 8—10 unidades, pero no se recomienda añadir grandes cantidades de este líquido. En la combustión del combustible, el plomo se desprende en forma de óxido, el cual, al depositarse en las paredes del motor, altera el buen funcionamiento del mismo. El dibromoetano y dicloroetano que se le añaden al tetraetilo de plomo, convierten el óxido de plomo en haluros de plomo volátiles, que salen del cilindro junto con los gases de escape. Los motores que trabajan con gasolina antidetonante, crean, por consiguiente, un escape venenoso. En los motores modernos con alto grado de compresión a menudo se emplea el tetrametilo de plomo $Pb(CH_3)_4$ y otros compuestos organometálicos.

Combustible diesel es un carburante, que contiene hidrocarburos no ramificados y poco ramificados con altas temperaturas de ebullición (fracción keroseno-gasoílico). La calidad del combustible diesel se determina por la escala cetánica y se caracteriza por el *índice de cetano*. El poder de ignición del cetano (*n*-hexadecano $C_{16}H_{34}$) se ha tomado igual a 100, y el poder de ignición del α-metilnaftaleno se ha tomado igual a 0. Comúnmente se emplea un carburante diesel con índice de cetano 50—60.

Para los motores a reacción son útiles los más variados carburantes, comúnmente se emplean los *n*-alcanos con las temperaturas de ebullición hasta 315 °C.

Parte II

COMPUESTOS CON FUNCIONES HOMOGÉNEAS

A los compuestos con funciones homogéneas pertenecen los compuestos orgánicos que contienen en la molécula uno o varios grupos funcionales iguales.

CAPÍTULO 9

Derivados halogenados

Los derivados de hidrocarburos, en cuyas moléculas uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos por halógenos, reciben el nombre de *derivados halogenados*. Son conocidos derivados clorados, fluorados, bromados e yodados. Por el número de átomos de halógeno pueden diferenciarse los derivados mono-, di- y poli-halogenados.

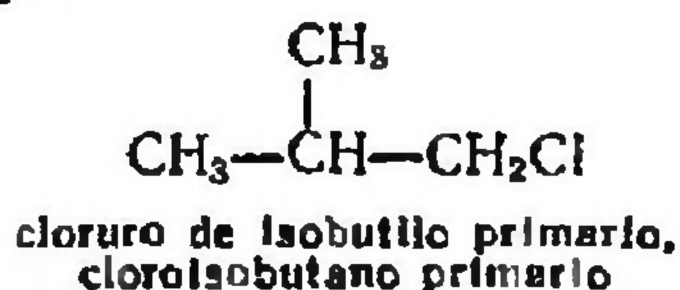
Para los derivados monohalogenados se aplican también nombres generales, por ejemplo, los derivados de alcanos llevan el nombre de *halogenuros de alquilo* o halogenoalcanos, los derivados de los cicloalcanos, el de *halogenuro de cicloalquilo* y los derivados de los compuestos aromáticos, que contienen un halógeno unido al átomo de carbono del núcleo, reciben el nombre de *halogenuros de arilos*.

§ 67. Isomería. Nomenclatura. Los halogenuros de alquilo tienen la fórmula general $C_nH_{2n+1}X$ (donde X=F, Cl, Br, I). La isomería de los derivados halogenados está condicionada por la isomería del esqueleto carbonado y por la posición del halógeno.

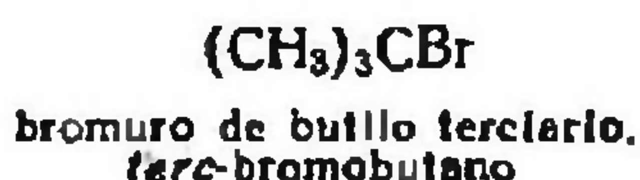
Los nombres racionales de los derivados halogenados comúnmente se forman de los nombres del radical hidrocarbúrico y del correspondiente halógeno. De esta manera, el nombre del halógeno puede ponerse en forma de adjetivo delante del de radical hidrocarbúrico o después del nombre del radical. Por ejemplo, CH_3Cl

se denomina cloruro de metilo o clorometano; C_2H_5Br, bromuro de etilo o bromoetano; $C_6H_5CH_2Cl$, cloruro de bencilo o clorobenceno.

En caso de los compuestos más complejos, se le añade al nombre las designaciónes: primario, secundario o terciario, en dependencia del átomo de carbono en que se encuentre el halógeno, por ejemplo:

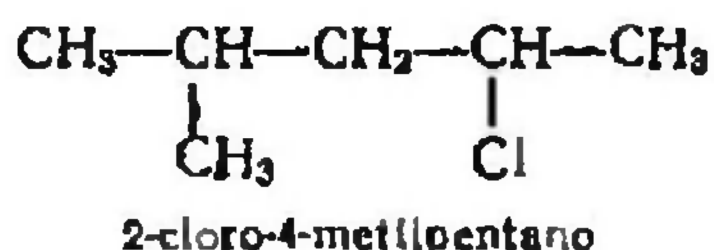


cloruro de isobutilo primario, cloroisobutano primario

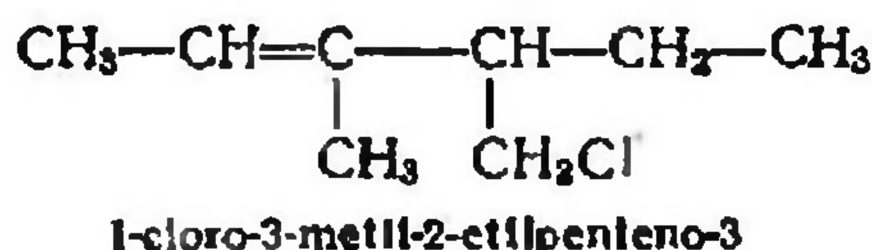


bromuro de butilo terciario, *terc*-bromobutano

Por la nomenclatura internacional moderna el nombre del halógeno y la cifra que indica su posición, se ponen delante del nombre del hidrocarburo. La selección de la cadena principal y su numeración se determinan por el grupo funcional, en este caso por el halógeno. Por ejemplo:



2-cloro-4-metilpentano



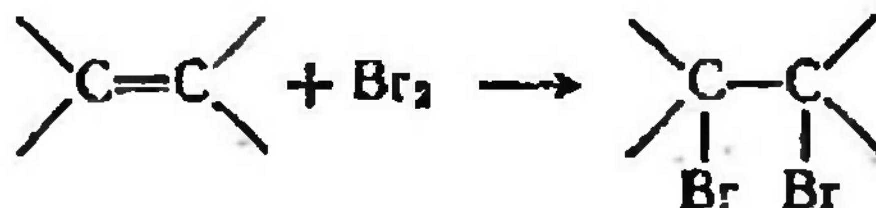
1-cloro-3-metil-2-etilpenteno-3

§ 58. **Métodos de obtención.** *Obtención de los derivados halogenados saturados.*

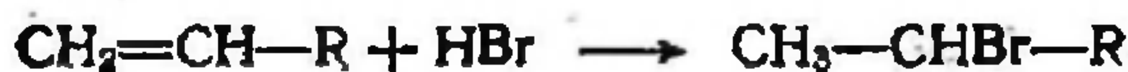
1. Halogenación directa de los alcanos (cloración o bromación) fue estudiada anteriormente como un ejemplo típico de reacción en cadena radical. La utilización en la práctica de esta reacción se dificulta debido al hecho de que en el transcurso de ésta se forman mezclas de isómeros de posición, mono- y polisustituidos. A pesar de esto, la reacción tiene importancia industrial, ya que la mezcla se emplea con frecuencia sin separarla o se separan las sustancias individuales mediante la destilación fraccionada.

Análogamente transcurre la reacción de sustitución en los cicloalcanos.

2. Acción del cloro o del bromo sobre los alquenos. Esta reacción conlleva a la formación de parafinas dihalogenosustituidas (véase § 32):



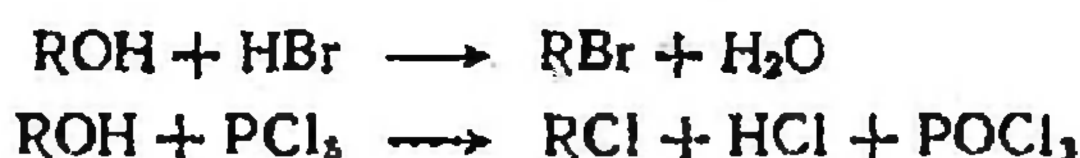
3. Adición de los halogenuros de hidrógeno a los alquenos, lo que da como resultado que se formen los halogenuros de alquilo:



$$CH_2{=}CH{-}R + HBr \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}R$$

Esta reacción de adición electrofílica está descrita anteriormente (véase § 32).

4. Acción de los halogenuros de hidrógeno o de los derivados halogenados del fósforo sobre los alcoholes:



$$ROH + HBr \longrightarrow RBr + H_2O$$
$$ROH + PCl_5 \longrightarrow RCl + HCl + POCl_3$$

Para obtener derivados yodados se toma alcohol, yodo libre y fósforo rojo:

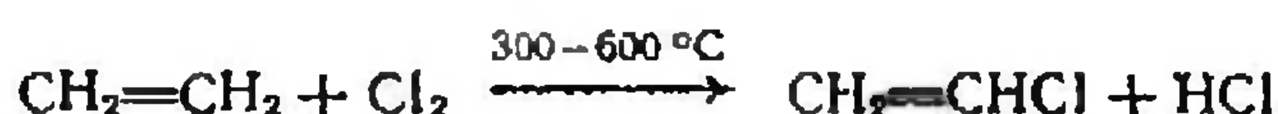


$$3I_2 + 2P \longrightarrow 2PI_3$$
$$3ROH + PI_3 \longrightarrow 2RI + H_3PO_3$$

Debido a la accesibilidad de los alcoholes esta reacción se utiliza con frecuencia para obtener los halogenuros de alquilo.

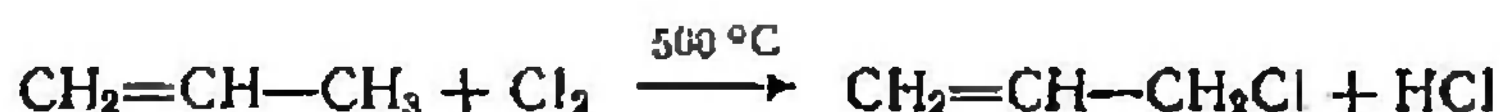
Obtención de los derivados halogenados no saturados.

1. La cloración termica del etileno (300—600 °C) conlleva a la formación del cloruro de vinilo:



$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{300-600\,^{\circ}C} CH_2{=}CHCl + HCl$$

En la halogenación térmica de los homólogos del etileno se verifica la sustitución del hidrógeno en la posición alílica (véase § 32):



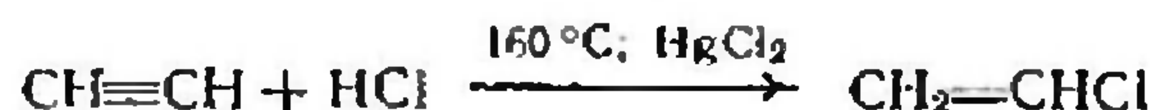
$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500\,^{\circ}C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

2. Deshidrohalogenación de los derivados polihalogenados al calentarlos con una solución alcohólica de álcali o al hacer pasar sus vapores por un catalizador caliente (carbón activado, óxido de aluminio, 300 °C) da lugar a la formación de compuestos que contienen halógenos en el doble enlace:



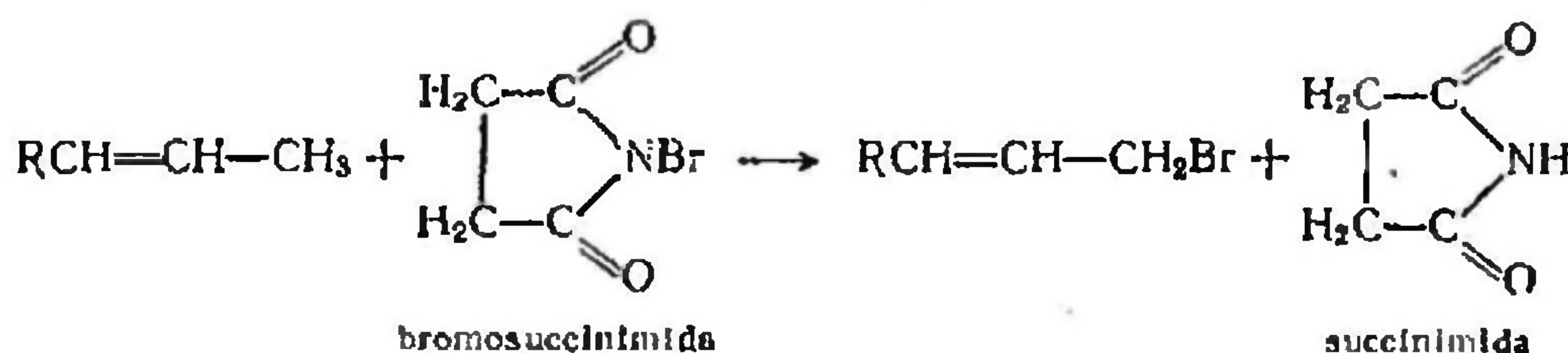
$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{} CH_2{=}CHCl$$

3. Adición del cloruro de hidrógeno a los alquinos:



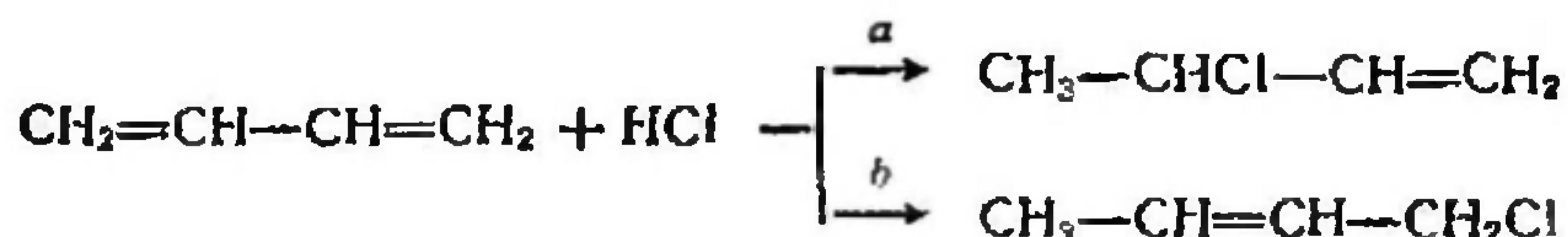
$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{160\,^{\circ}C,\ HgCl_2} CH_2{=}CHCl$$

4. Bromación alílica. Se realiza por la interacción de los alquenos o de los cicloalquenos con los transportadores de halógeno, en particular, con el bromosuccinimida (reacción de Ziegler, 1942):



Este método tiene amplia utilización en la práctica de laboratorio.

5. Adición de los halogenuros de hidrógeno a los compuestos con dobles enlaces conjugados. Aquí se forma una mezcla de productos de adición en las posiciones 1,2(*a*) y 1,4(*b*):



El mecanismo de esta reacción ha estudiado en el § 40.

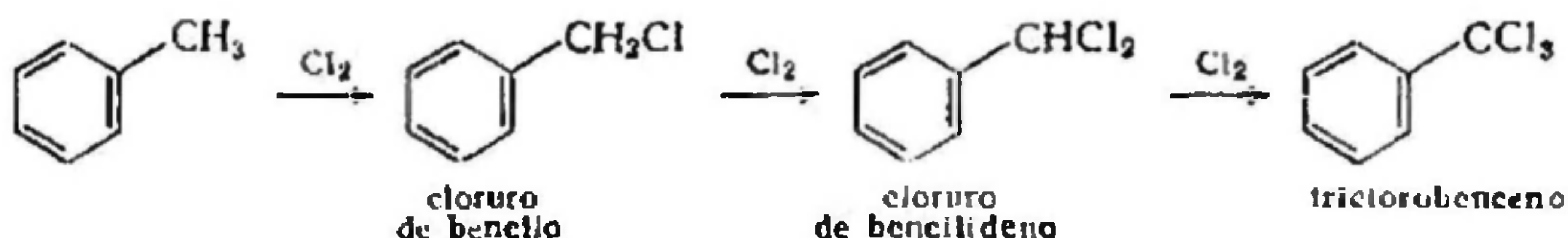
Obtención de los derivados halogenados aromáticos. Al actuar un halógeno sobre un compuesto aromático, en dependencia de las condiciones de la reacción, se forman diferentes productos.

a) En presencia de catalizadores (halogenuros de hierro, de aluminio y otros) a temperatura normal se verifica la sustitución electrofílica del hidrógeno en el núcleo bencénico (véase § 46):

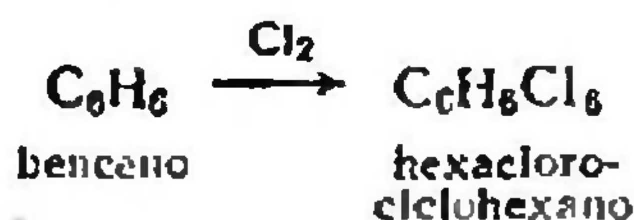


Al actuar un exceso de halógeno pueden obtenerse di- y polihalogenosustituidos, hasta la completa sustitución de todos los átomos de hidrógeno del núcleo (C_6Cl_6 — hexaclorobenceno, $C_6Cl_5CH_3$ — pentaclorotolueno).

b) En ausencia del catalizador, al calentar o iluminar los homólogos del benceno, ocurre una reacción radical de sustitución en la cadena lateral. En dependencia de la cantidad de halógeno, pueden obtenerse derivados mono- y polihalogenados. Así, por ejemplo, en la cloración del tolueno en estas condiciones pueden obtenerse:



c) Con una fuerte iluminación (la luz ultravioleta de una lámpara de vapor de mercurio) en ausencia del oxígeno, el benceno adiciona el halógeno y se forman derivados del ciclohexano:



Una reacción importante para la obtención de halogenuros de arilos es la sustitución de los grupos diazo en las sales de diazonio por un halógeno (véase § 130).

§ 59. Propiedades físicas. En la tabla 10 están expuestas las propiedades físicas de algunos derivados halogenados.

Tabla 10. **Propiedades físicas de algunos derivados halogenados**

Nombre del radical	Fórmula del radical	Cloruro		Bromuro		Yoduro	
		punto de ebullición °C	d_4^{20}	punto de ebullición, °C	d_4^{20}	punto de ebullición, °C	d_4^{20}
Metilo	$CH_3—$	—23,7	0,92	4,3	1,7	42,3	2,27
Etilo	$C_2H_5—$	+13	0,9	38,4	1,43	72,3	1,93
Propilo	$C_3H_7—$	46,4	0,89	70,9	1,35	102	1,74
Isopropilo	$(CH_3)_2CH—$	36,5	0,86	89,5	1,32	89,4	1,70
Vinilo	$CH_2{=}CH—$	—14	—	15,8	—	56	—
Alilo	$CH_2{=}CH—CH_2—$	+45,7	0,93	70	—	102	1,84
Fenilo	$C_6H_5—$	132	1,10	155	1,49	189	1,83
Bencilo	$C_6H_5CH_2—$	179	1,09	198	1,43	96	1,73
Bencilideno	$C_6H_5CH\langle$	275	1,25	—	—	—	—

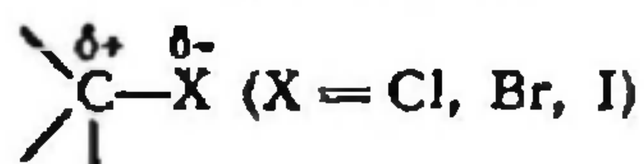
Como vemos en la tabla, los primeros miembros de la serie de los halogenuros de alquilo y alquenilo tienen baja temperatura de ebullición. A medida que aumenta el radical en la serie homóloga y el número atómico del halógeno, la temperatura de ebullición crece. Los derivados yodados tienen más altas temperaturas de ebullición. Los miembros inferiores de la serie homóloga poseen las densidades más elevadas, de ellos los derivados yodados son los que tienen mayor densidad. Los cloruros alifáticos son más ligeros que el agua, los bromuros y yoduros son más pesados. Con el aumento de los radicales hidrocarbúricos la densidad disminuye.

La mayoría de los derivados halogenados son líquidos incoloros con olor característico, los derivados poliyodados son sustancias sólidas de color amarillo. Todos los derivados halogenados son prácticamente insolubles en el agua, se disuelven en disolventes orgánicos: hidrocarburos, alcoholes, éteres; son insolubles en el ácido sulfúrico concentrado, por eso pueden purificarse de las impurezas de alcoholes y éteres mediante la agitación con el ácido sulfúrico, en el cual estos últimos se disuelven.

Algunos halogenuros de alquilo actúan como anestésicos (que quitan los dolores). Así, por ejemplo, el cloruro de etilo se emplea para anestesia local, y el cloroformo, para anestesia general. El yodoformo CHI_3 posee propiedades antisépticas.

Los derivados de los hidrocarburos aromáticos, que contienen un halógeno en la cadena lateral en el átomo de carbono que está unido con el núcleo aromático, tienen olor irritable y son tóxicos. Algunos de éstos, por ejemplo, el bromuro de bencilo $C_6H_5CH_2Br$, se utilizaron durante la primera guerra mundial como sustancias lacrimógenas tóxicas.

§ 60. Propiedades químicas. *Reacciones de sustitución nucleofílica.* En las moléculas de los derivados halogenados el átomo de halógeno es más electronegativo que el átomo de carbono, el enlace carbono-halógeno está polarizado:



El reactivo nucleofílico, al atacar la molécula del derivado halogenado, forma enlace con el átomo de carbono, que posee una densidad electrónica menor, y desplaza de la molécula el átomo de halógeno. Como resultado de la reacción, el halógeno se sustituye por un grupo nucleofílico. Tales reacciones se nombran reacciones de *sustitución nucleofílica* y se designan convencionalmente como S_n, que quiere decir sustitución nucleofílica.

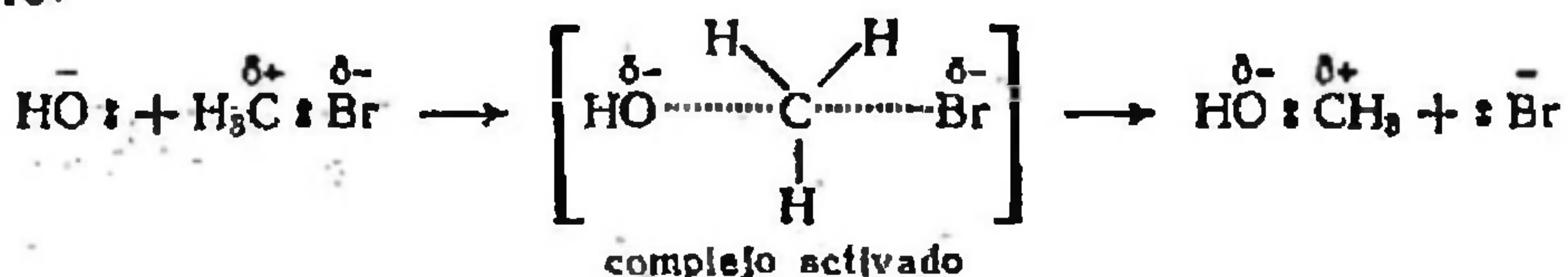
En la sustitución nucleofílica las reacciones pueden transcurrir por dos mecanismos diferentes que se designan convencionalmente como S_n2 y S_n1. Las cifras indican la *molecularidad* de la reacción, o sea, el número de partículas que participan en la etapa que determina su velocidad.

La *reacción bimolecular* en forma general puede ser escrita así:



En la etapa decisiva de la reacción participan ambos reactivos, por eso el proceso se designa convencionalmente S_n2. Si éstos se encuentran en concentraciones conmensurables (sin gran exceso de uno de ellos), entonces la velocidad de la reacción S_n2 es proporcional a la concentración de ambos reactivos.

En la hidrólisis de los halogenuros de alquilo la reacción bimolecular representa un proceso de una sola etapa en que se forma un *complejo activado* (*intermedio*), o sea, un *estado activado.* Un ejemplo típico de esta reacción es la hidrólisis del bromuro de metilo:



El acceso del ion hidroxilo al átomo de carbono, es posible sólo por el lado opuesto a aquel en que se encuentra el átomo de bromo. El acercamiento del ion hidróxilo al átomo de carbono, la eliminación del bromo y su transformación en ion de bromo, se producen simultáneamente. La carga negativa en el complejo activado se distribuye entre los grupos nucleofílicos: la que ingresa y la que se retira.

Para que se realice la reacción por el mecanismo S_n2, tiene importancia el acceso ligero del agente nucleofílico a la molécula. La reacción transcurre más fácilmente para los halogenuros de

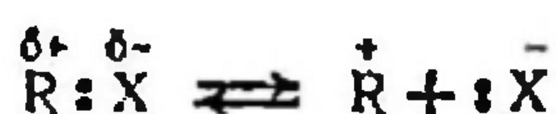
alquilo primarios, que tienen una cadena normal de los átomos de carbono; el esqueleto carbonado ramificado de la molécula compleja frena el acceso de los agentes nucleofílicos. La serie de los halogenuros de alquilo, que se expone a continuación, está ordenada en decrecimiento de las velocidades de las reacciones del tipo S_n 2:



$$CH_3X > CH_3CH_2X > (CH_3)_2CHX > (CH_3)_3CX$$

La *reacción monomolecular* es un proceso iónico de dos etapas. En forma general puede escribirse de la forma siguiente:

la primera etapa es la ionización del reactivo y la formación de un ion carbonio



$$\overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{X} \rightleftharpoons \overset{+}{R} + :\overset{-}{X}$$

la segunda etapa es la unión del ion carbonio con una partícula nucleofílica:

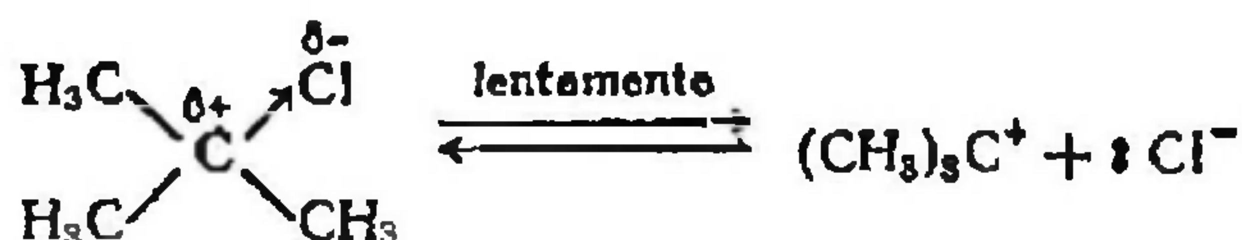


$$\overset{+}{R} + :\overset{-}{Y} \longrightarrow \overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{Y}$$

La velocidad de la reacción depende de la concentración de una las sustancias reaccionantes. Ésta se determina por la disociación y por la formación del ion carbonio. Todo el proceso se designa convencionalmente S_n 1.

En la hidrólisis de los halogenuros de alquilo su ionización y la formación del ion carbonio ocurre bajo la acción de un disolvente polar, que contribuye a que transcurra la reacción por el mecanismo S_n 1; la reacción transcurrirá mejor en un medio alcalino. Consideremos este proceso al tomar como ejemplo el cloruro del butilo *terciario*.

La primera etapa es la ionización del cloruro de butilo *terciario* y la formación del ion carbonio del butilo *terciario*:



$$(CH_3)_3\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Cl} \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ + :Cl^-$$

La segunda etapa es la reacción del ion carbonio con el ion hidroxilo:



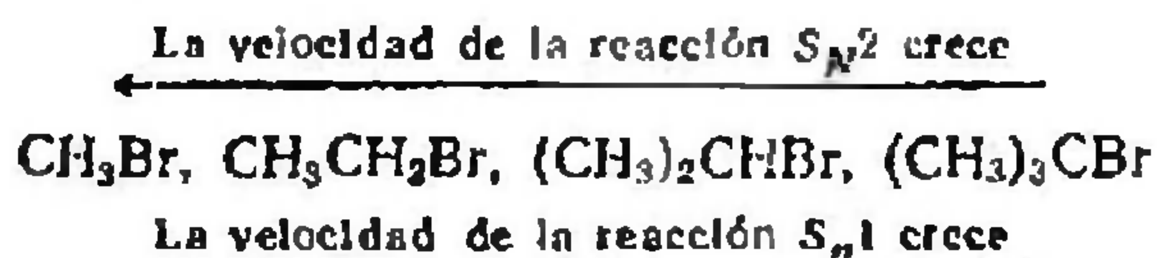
$$(CH_3)_3\overset{+}{C} + :\overset{-}{O}H \longrightarrow (CH_3)_3COH$$

Por la ley general, la velocidad de un proceso de etapas múltiples, se determina por la de la etapa más lenta, que en el caso dado es la primera.

La acumulación de los grupos alquilos en el átomo de carbono, estabiliza el ion carbonio y de la misma forma contribuye a que transcurra la reacción por el mecanismo S_n 1, este tipo de reacciones es característico para los halogenuros de alquilo terciarios.

Los halogenuros de alquilo secundarios pueden reaccionar, en dependencia de las condiciones de la reacción, por los mecanismos S_n 1 ó S_n 2.

En la serie de los bromuros de alquilo que a continuación citamos se muestra la dirección de las variaciones de velocidades en las reacciones $S_n 2$ y $S_n 1$:



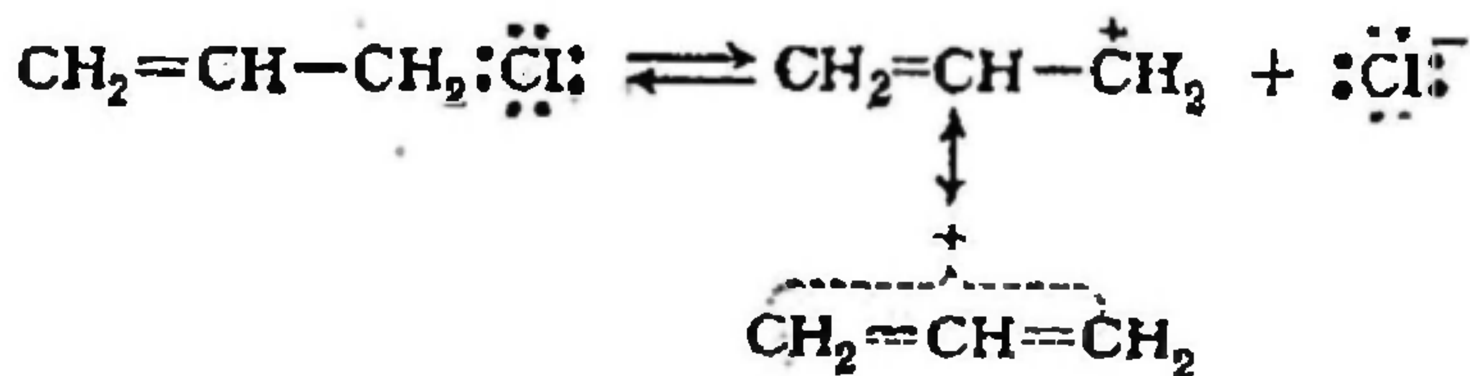
En muchas reacciones de sustitución nucleofílica el reactivo es un disolvente: en la hidrólisis es el agua; en la alcohólisis, el alcohol; en la acetólisis, el ácido acético; y en la amonólisis, el amoníaco.

Influencia del radical hidrocarbúrico sobre las propiedades del halógeno en los derivados halogenados. El mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica y la actividad de los derivados halogenados, depende de la naturaleza del halógeno y del radical hidrocarbúrico que está unido al halógeno, del carácter del reactivo, del disolvente y de las condiciones de la reacción; temperatura, catalizador, etc.

La actividad de los diferentes tipos de halogenuros de alquilo está expuesta anteriormente.

Los cicloalcanos halogenados recuerdan por su comportamiento los halogenuros de alquilo secundarios. Ellos reaccionan con mayor frecuencia por el mecanismo $S_n 1$, pero la velocidad de la reacción depende también del tamaño del ciclo. La reacción transcurre bien para los ciclos con cinco y más átomos de carbono, mientras que los derivados del ciclopropano recuerdan el halogenuro de vinilo.

Las propiedades del halógeno en los derivados halogenados no saturados, dependen de la disposición mutua del átomo de halógeno y el doble enlace. El halógeno en la *posición alílica* con relación al doble enlace, como en el cloruro de alilo $CH_2{=}CH{-}$ $-CH_2Cl$, es más activo que en los compuestos saturados. Esto se explica por la gran estabilidad del ion carbonio a causa de la *conjugación*:

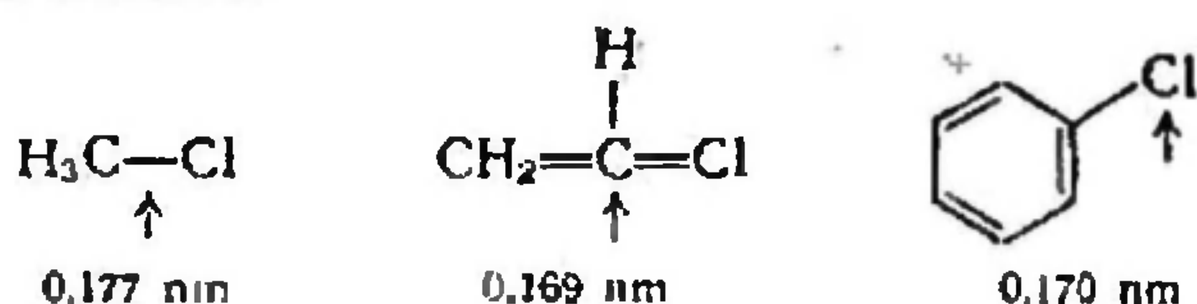


Por eso la reacción por el mecanismo $S_n 1$ transcurre más fácilmente para el cloruro de alilo, que para los halogenuros de alquilo.

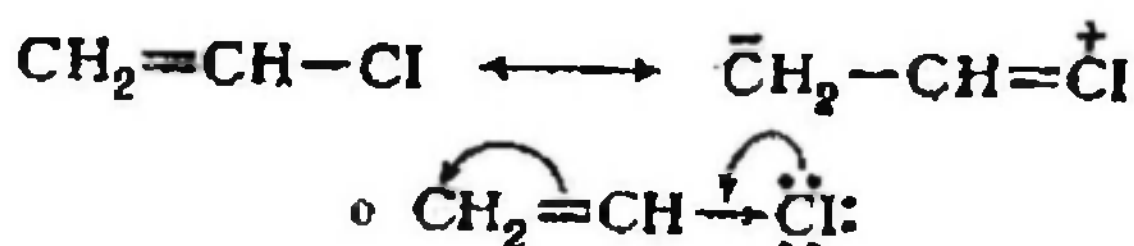
Los compuestos del tipo del cloruro de bencilo $C_6H_5CH_2Cl$ y el trifenilclorometano $(C_6H_5)_3CCl$, también forman fácilmente iones

de carbonio, estabilizados por la *conjugación*, por lo tanto, las reacciones de sustitución por el mecanismo S_n 1, transcurren para ellos con mayor facilidad que para los derivados halogenados saturados. Si el halógeno está alejado del doble enlace o del anillo bencénico en dos o más átomos de carbono, entonces en estos tipos de compuestos la actividad de halógeno se acerca a la actividad de éste en los halogenuros de alquilo.

Los compuestos que contienen halógenos en el doble enlace (del tipo de halogenuro de vinilo) son poco activos. Aquí el enlace carbono-halógeno es más corto que el ordinario. Lo mismo se puede decir de los compuestos aromáticos sustituidos por un halógeno en el núcleo.



El átomo de halógeno en estos compuestos está conjugado mediante sus seis electrones libres con los electrones π del doble enlace o con el sexteto aromático. Como resultado surge un *diconjugación parcial* del enlace C—X, la cual conlleva a la disminución de la longitud de enlace y a un aumento de su energía. Por ejemplo, la estructura del cloruro de vinilo puede transmitirse con exactitud por dos fórmulas limitantes o una mesómera:



La conjugación disminuye la polaridad del enlace C—Cl, y así empeora las condiciones para que transcurra la reacción de sustitución nucleofílica. Mostremos las condiciones de la hidrólisis de algunos derivados halogenados de hidrocarburos, que se caracterizan por la movilidad del halógeno en estos compuestos:

	Hidrólisis
Cloroalcanos, clorocicloalcanos . . .	Con soluciones acuosas de álcalis hirviendo
Cloruros de alilos, cloruros de bencilo	Con un exceso de agua hirviendo
Trifenilclorometano	Con agua en el frío

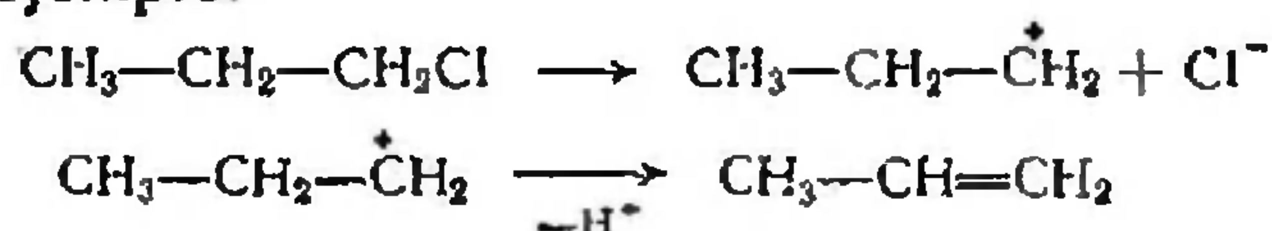
Los compuestos del tipo del cloruro de vinilo $CH_2{=}CHCl$ y cloruro de fenilo C_6H_5Cl en estas condiciones no se hidrolizan, — contienen halógeno "insaponificable". En condiciones más severas éstos también participan en las reacciones de sustitución nucleofílica.

En los compuestos con un radical igual la actividad aumenta en la serie:



$$RCl < RBr < RI$$

Las reacciones de sustitución nucleofílica a menudo se acompañan con reacciones de desprendimiento de un halogenuro de hidrógeno con la formación de alquenos. Muy frecuentemente esto se observa en las reacciones en que ion carbonio intermedio que se forma, se convierte en un producto estable no a consecuencia de la adición del anión, sino mediante el desprendimiento del protón, por ejemplo:

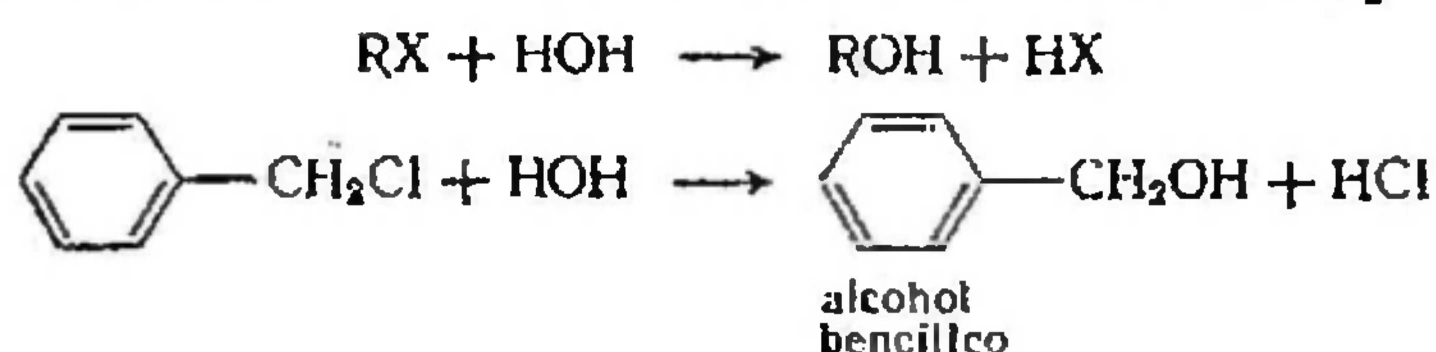


$$CH_3—CH_2—CH_2Cl \longrightarrow CH_3—CH_2—\overset{+}{C}H_2 + Cl^-$$

$$CH_3—CH_2—\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow[-H^+]{} CH_3—CH{=}CH_2$$

La reacción de desprendimiento se acelera en medios muy básicos mediante el calentamiento.

Las reacciones más importantes de los derivados halogenados. 1. Hidrólisis (en medios alcalinos y ácidos). Los derivados monohalogenados forman mediante la hidrólisis alcoholes, por ejemplo:



$$RX + HOH \longrightarrow ROH + HX$$

$$C_6H_5—CH_2Cl + HOH \longrightarrow C_6H_5—CH_2OH + HCl$$

alcohol bencílico

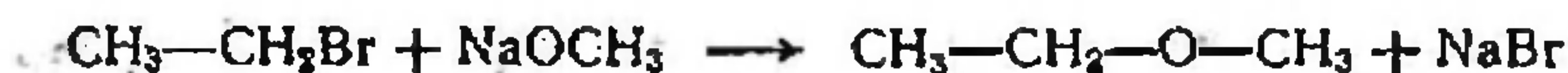
En la hidrólisis de los derivados polihalogenados, que contienen dos átomos de halógeno y un átomo de carbono se forman aldehidos o cetonas (véase § 82), y en la hidrólisis de los derivados trihalogenados similares se forman ácidos (véase § 91). La hidrólisis de los derivados polihalogenados, en los que los átomos de halógeno se encuentran en diferentes átomos de carbono, conduce a la formación de alcoholes poliatómicos:



$$ClCH_2—CH_2Cl + 2HOH \longrightarrow HOCH_2—CH_2OH + 2HCl$$

etilenglicol

2. El cambio de un halógeno por un grupo alcoxilo OR en las reacciones con dos alcoholatos de metales alcalinos. Con esto se forman éteres:



$$CH_3—CH_2Br + NaOCH_3 \longrightarrow CH_3—CH_2—O—CH_3 + NaBr$$

3. El cambio de un halógeno por un grupo —CN, o sea, la formación de los nitrilos en la reacción con el cianuro de potasio. Se produce, de esta manera, un alargamiento de la cadena carbonada (véase § 114):



$$CH_3—CH_2I + KCN \longrightarrow CH_3—CH_2—CN + KI$$

propionitrilo

Con ayuda de las reacciones de sustitución nucleofílica, de los derivados halogenados pueden obtenerse también nitrocompuestos RNO_2 (§ 120), aminas RNH_2 (§ 124), tioles RSH (§ 116), etc.

De las otras reacciones de los derivados halogenados tienen gran importancia el anteriormente mencionado desprendimiento de los halogenuros de hidrógeno con formación de olefinas y acetilenos, la síntesis de los homólogos del benceno mediante la alquilación por la reacción de Friedel — Crafts, y la síntesis de las parafinas por la reacción de Wurtz.

Los halogenuros de arilos participan en las reacciones de sustitución electrofílica de forma parecida a los hidrocarburos aromáticos. El halógeno que actúa como un orientante *orto* y *para*, desactiva el núcleo (véase § 128).

Un lugar especial ocupa la reacción de formación de compuestos organomagnésicos (véase § 134). Esta transcurre prácticamente con cualquier derivado halogenado, sin depender de la naturaleza del radical orgánico:



$$RI + Mg \xrightarrow{\text{éter}} RMgI$$

Los derivados halogenados son bastante estables a la acción de los oxidantes. Los reductores los convierten en hidrocarburos, por ejemplo:



$$C_8H_{17}I + HI \longrightarrow C_8H_{18} + I_2$$

§ 61. Representantes más importantes. En la práctica los derivados halogenados más importantes son los derivados clorados, ya que el cloro es el agente de halogenación más accesible y barato. En los laboratorios se emplean con preferencia los derivados bromados gracias a su mayor actividad y la facilidad de su obtención (el bromo líquido en lugar del cloro gaseoso).

El *cloruro de metilo* CH_3Cl hierve a 23,7 °C. Se produce en la industria por medio de la cloración térmica del metano (a 400 °C). En calidad de impurezas en estas condiciones se forman también otros derivados clorados del metano. Para disminuir la formación de policlorosustituidos, la reacción se realiza en presencia de gran exceso de metano. El cloruro de metilo se obtiene también del alcohol metílico y del cloruro de hidrógeno bajo presión. Se almacena en balones de acero bajo presión. Se usa para introducir el grupo metilo y en calidad de agente frigorífico en las instalaciones refrigerantes.

El *cloruro de etilo* C_2H_5Cl tiene la temperatura de ebullición de 13 °C. Se produce en la industria mediante la hidrocloración del etileno en presencia de los catalizadores ($FeCl_3$ y $AlCl_3$). Se obtiene también del alcohol etílico por la acción del cloruro de hidrógeno y por la cloración del gas natural de petróleo. El cloruro de etilo se utiliza en las síntesis como agente de etilación. A causa de la baja temperatura de ebullición y rápida evaporación, el cloruro de etilo es de gran utilidad como un medio de anestesia local en operaciones quirúrgicas no muy grandes. Su uso más importante es en la producción del tetraetilato de plomo $(C_2H_5)_4Pb$ (véase § 56).

El *dicloroetano* (*cloruro de etileno*) $CH_2Cl—CH_2Cl$ es un líquido incoloro, su temperatura de ebullición es de 84 °C y su densidad d_4^{20} 1,25. Disuelve bien las grasas, aceites, parafinas, resinas, cera, caucho y otros, como también muchas sustancias inorgánicas: el azufre, fósforo, yodo. Se emplea ampliamente en calidad de disolvente: en la purificación de los productos del petróleo de la presencia de parafina, para el desengrasado de lanas, pieles, objetos metálicos y otros. Se utiliza para la síntesis del cloruro de vinilo y también del etilenglicol $HOCH_2—CH_2OH$ (véase § 69).

Los vapores del cloruro de etileno son tóxicos, por eso se exigen unas precauciones al trabajar con ello. El método industrial básico de su producción es cloración del etileno (véase § 32).

El *cloroformo* (*triclorometano*) $CHCl_3$ es un líquido incoloro, con un olor dulce característico, tiene una temperatura de ebullición de 62 °C y d_4^{20} 1,48.

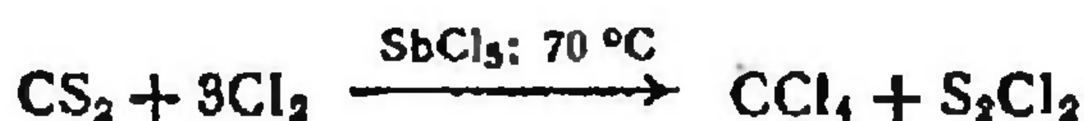
En la hidrólisis el cloroformo produce el ácido fórmico, del cual proviene su nombre (del latín *formica*, hormiga). El cloroformo es un buen disolvente de las grasas, las resinas y el caucho. Posee una fuerte acción anestésica. Fue la primera sustancia orgánica utilizada (1848) para anestesiar en las operaciones quirúrgicas. En la actualidad para anestesiar se utiliza poco, ya que ejerce efectos secundarios indeseables para el organismo.

En el aire el cloroformo se oxida, además, entre los productos de la oxidación se encuentra el fosgeno $COCl_2$ que es una sustancia muy tóxica. La formación del fosgeno durante almacenamiento puede prevenirse, si se le añade al cloroformo alcohol (hasta un 1%).

En la industria el cloroformo se obtiene por la acción del hipoclorito de calcio (cloruro de cal, o lechada de cal) sobre el alcohol etílico (véase § 85).

El *tetracloruro de carbono* (*tetraclorometano*) CCl_4 es un líquido incoloro, la temperatura de ebullición es de 76,5 °C y d_4^{20} 1,59. Disuelve bien el caucho, las grasas, aceites, resinas y otros. No se inflama, se utiliza en los extintores de incendios en los laboratorios, y almacenes de libros, sin embargo, la formación del fosgeno en el trabajo con estos extintores hace que su utilización es peligrosa en habitaciones cerradas. Como disolvente el tetracloruro de carbono se utiliza en la industria, para la limpieza química de la ropa y en diferentes síntesis.

El tetracloruro de carbono se obtiene del sulfuro de calcio y el cloro:

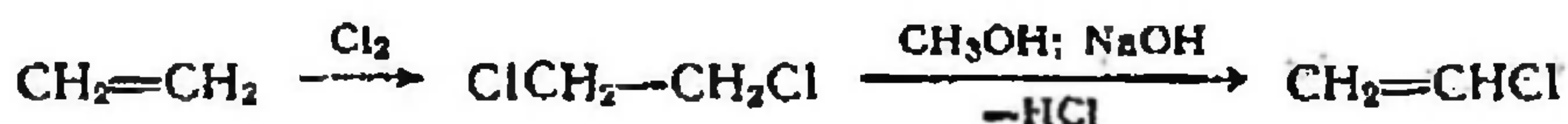


$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{SbCl_5;\ 70\ °C} CCl_4 + S_2Cl_2$$

El *cloruro de vinilo* (*cloroetileno*) $CH_2{=}CHCl$ es un gas incoloro, la temperatura de ebullición es—13,9 °C. Se almacena en balones de acero bajo presión. El cloruro de vinilo, es un monó-

mero importante para la producción del *cloruro de polivinilo* (véase § 185). Se produce en la industria en grandes cantidades (cientos de miles de toneladas). Como materia prima se utiliza el etileno o el acetileno.

En la cloración del etileno se obtiene dicloroetano, del cual se desprende el cloruro de hidrógeno bajo la acción de una solución de álcali en alcohol metílico:



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2{-}CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{CH_3OH;\ NaOH} CH_2{=}CHCl$$

Otro método para convertir el dicloroetano en cloruro de vinilo es la pirólisis a 400—500 °C sobre el carbón activado o sobre la piedra pómez. Por este método se obtiene el cloruro de vinilo menos puro.

Del acetileno y el cloruro de hidrógeno puede obtenerse el cloruro de vinilo, realizando la reacción en la fase líquida, o sea, haciendo pasar ambos gases a 60 °C por una solución de catalizador, compuesto de cloruro cuproso y cloruro de amonio. El método más difundido es el en la fase gaseosa. La reacción entre el acetileno y el cloruro de hidrógeno se realiza a 150 °C sobre el carbón activado, en el cual ha sido aplicado un sublimado corrosivo $HgCl_2$.

El *tricloroetileno* (*1,1,2-tricloreteno*) $CHCl{=}CCl_2$ es un líquido incoloro, la temperatura de ebullición es de 87 °C, d_4^{20} 1,4. Se obtiene por la cloración del acetileno y la posterior deshidrocloración del tetracloroetano que se forma (hirviéndolo con cal):



$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{2Cl_2} CHCl_2{-}CHCl_2 \xrightarrow{HCl;\ Ca(OH)_2} CHCl{=}CCl_2$$

El tetracloroetano y el tricloretileno son muy buenos disolventes de las grasas, azufre y otros. La ventaja del tricloroetileno sobre los demás disolventes, reside en que éste no provoca corrosión de los aparatos tan fuerte y, por eso, encuentra una amplia utilización en la técnica.

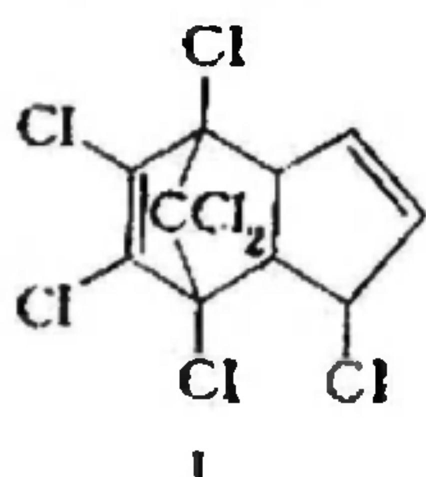
El *clorobenceno* C_6H_5Cl es un líquido incoloro con la temperatura de ebullición de 132 °C y d_4^{20} 1,06. En la industria se obtiene mediante la cloración del benceno en presencia del catalizador $FeCl_3$ (§ 46) o por la cloración oxidante. En este último método la mezcla de los vapores de benceno, cloruro de hidrógeno y aire se hace pasar sobre un catalizador caliente, cloruro cuproso:

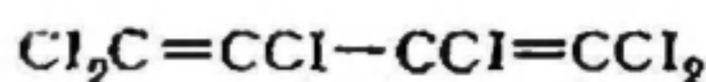


$$C_6H_6 + {}^1/_2O_2 + HCl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} C_6H_5Cl + H_2O$$

El clorobenceno, sin considerar la poca actividad que tiene su cloro es un semiproducto importante para la síntesis de diferentes sustancias (fenol y otras). Se produce en la industria en grandes cantidades.

Los *derivados policlorados* se utilizan como insecticidas para luchar contra las plagas de las plantas agrícolas. Por ejemplo, el *heptacloro I* se emplea para luchar contra los gorgojos que atacan la remolacha; el *hexaclorobutadieno II*, para luchar contra las plagas que atacan las uvas.





I II

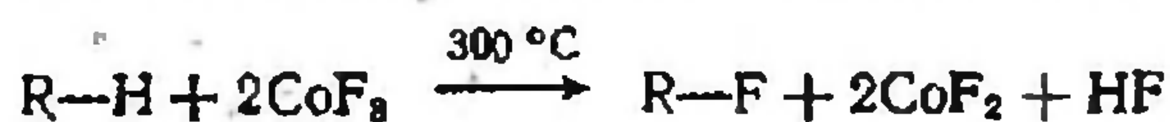
Hasta hace poco en todos los países se utilizaba ampliamente el insecticida DDT (4,4'-dicloro difeniltriclorometilmetano). En la actualidad se hace todo lo posible por restringir el uso de DDT y otros insecticidas organicoclóricos, ya que éstos poseen una gran estabilidad y con un uso imprudente pueden resultar perjudiciales a los insectos útiles, animales y al hombre.

§ 62. **Derivados fluorados.** Los derivados fluorados de los hidrocarburos por sus propiedades y métodos de obtención se diferencian de los otros derivados halogenados. Las particularidades de los compuestos del flúor se determinan, en primer lugar por las propiedades del elemento flúor mismo.

Obtención. La fluoración directa de los hidrocarburos es imposible, ya que en la atmósfera de flúor éstos se inflaman. Algunas veces el proceso transcurre con explosión, puesto que la reacción es muy exotérmica. Se desprende mucha energía, una parte de la cual se consume en la ruptura de los enlaces carbónicos, por eso, la sustancia orgánica se destruye.

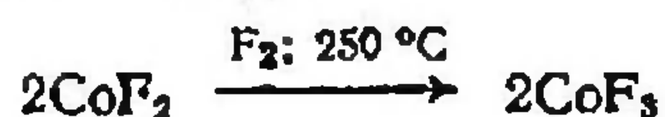
A pesar de las dificultades en la obtención de los derivados fluorados, se han elaborado muchos métodos para su síntesis, ya que estas sustancias, a consecuencia de sus valiosas propiedades, han adquirido una importancia primordial en la técnica moderna. Los métodos industriales más importantes para la obtención de los derivados fluorados son los siguientes.

1. Fluoración catalítica de los hidrocarburos. Se hace pasar una mezcla de vapores de hidrocarburos con nitrógeno, por una capa caliente del catalizador, trifluoruro de cobalto:



$$R{-}H + 2CoF_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} R{-}F + 2CoF_2 + HF$$

El trifluoruro de cobalto se regenera mediante la fluoración del difluoruro de cobalto obtenido:



$$2CoF_2 \xrightarrow{F_2;\ 250\,^\circ C} 2CoF_3$$

Así se pueden sustituir todos los átomos de hidrógeno en los hidrocarburos y obtener el *perfluocarbono* (o *fluocarburo*). El prefijo *per* expresa que todos los átomos de hidrógeno se encuentran

sustituidos, por ejemplo, CF_4, C_2F_6 y otros (perfluometano, perfluoretano y otros).

2. La fluoración a "chorro" es un método de fluoración perfeccionado. En un quemador especial que tiene dos orificios para la entrada de los gases, se pasa por uno fluor y por otro, un compuesto orgánico, diluido por gases inertes. Se produce una "suave" combustión, formándose fluorsustituidos con el mismo esqueleto carbonado.

3. Acción del fluoruro de hidrógeno sobre los alquenos:

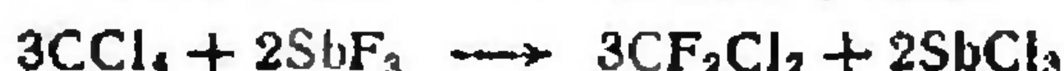


$$CH_2{=}CH_2 + HF \longrightarrow CH_3{-}CH_2F$$

4. Se emplea ampliamente el método de obtención de los fluocloroalcanos mezclados a partir de los derivados policlorados por la acción del fluoruro de hidrógeno o el trifluoruro de antimonio en presencia del pentacloruro de antimonio $SbCl_5$:



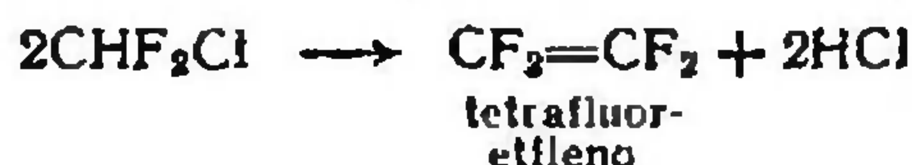
$$CCl_4 + 2HF \longrightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl$$



$$3CCl_4 + 2SbF_3 \longrightarrow 3CF_2Cl_2 + 2SbCl_3$$

Del tricloruro de antimonio que se forma, nuevamente se regenera el SbF_3 por la acción del fluoruro de hidrógeno.

5. Las olefinas fluoradas pueden obtenerse por medio de la pirólisis del difluoclorometano (a 700—1000 °C):



$$2CHF_2Cl \longrightarrow \underset{\text{tetrafluoretileno}}{CF_2{=}CF_2} + 2HCl$$

Si 35 ó 40 años atrás eran conocidos sólo algunos fluocarburos, ahora los compuestos organofluóricos se cuentan en miles y esta rama de la Química se desarrolla rápidamente.

Propiedades de los compuestos organofluóricos. Los fluocarburos tienen las temperaturas de ebullición más bajas y son más volátiles que los alcanos correspondientes. Por ejemplo el *n*-heptano tiene la temperatura de ebullición de 98 °C, el perfluoheptano, de 82 °C. Los átomos de flúor actúan estabilizando los otros átomos de halogenuros en la molécula. Por ejemplo, en el difluodiclorometano el cloro no se hidroliza.

Los fluocarburos no arden, se caracterizan por su resistencia térmica (hasta 400 °C). Los átomos de flúor en los compuestos perfluorados crean alrededor del átomo de carbono una barrera infranqueable que protege el esqueleto carboneado de la acción de otros reactivos.

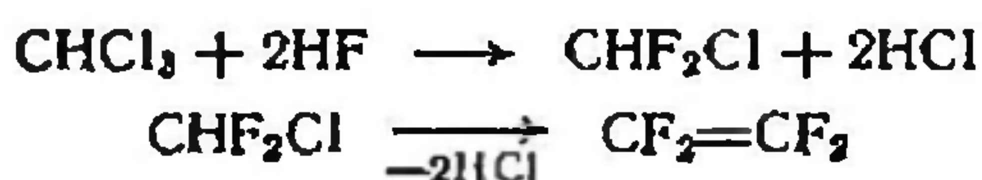
El flúor es más electronegativo que el oxígeno y, por lo tanto, los fluocarburos son resistentes a la acción de los oxidantes. El sodio metálico fundido descompone a éstos sólo a 400 °C. Por la estabilidad química los perfluocarburos de alto peso molecular recuerdan los metales nobles y hasta los superan.

Algunos representantes y sus usos. El difluodiclorometano (freon 12) CF_2Cl_2 es un gas incoloro, su temperatura de ebullición es de —30 °C. Tiene un amplio uso como agente frigorífico

en las instalaciones frigoríficas de profundo enfriamiento, en los refrigeradores domésticos, en las instalaciones de aire acondicionado. Freon 12 se utiliza como propelente (disolvente que ebulle fácilmente) para la obtención de aerosoles. En la actualidad el método de aerosoles se utiliza para la pulverización de los insecticidas, lacas, colorantes, etc.

Bromotrifluometano, dibromodifluometano y *1,2-dibromotetrafluoetano* se emplean como líquidos extintores, para rellenar los extintores en los aviones de propulsión a chorro, para apagar los carburantes líquidos coheteriles. Son menos tóxicos que el CCl_4.

El *tetrafluoretileno* $CF_2{=}CF_2$ es un gas incoloro, la temperatura de ebullición es de —78 °C y la de fusión, —142 °C. En la industria se obtiene a partir del cloroformo y el fluoruro de hidrógeno con la posterior pirólisis (700—1000 °C) del difluoclorometano intermedio:

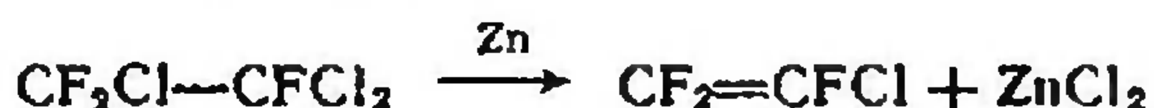


$$CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHF_2Cl + 2HCl$$

$$CHF_2Cl \xrightarrow[-2HCl]{} CF_2{=}CF_2$$

El tetrafluoetileno se polimeriza fácilmente en presencia de los peróxidos formando así el polímero de tetrafluoretileno, o sea, polímero de fluocarburo (fluoroplast-4, teflón).

El *trifluocloroetileno* $CF_2{=}CFCl$ es un gas incoloro, la temperatura de ebullición es de —27 °C. Se obtiene mediante la descloración del trifluotricloroetano:



$$CF_2Cl{-}CFCl_2 \xrightarrow{Zn} CF_2{=}CFCl + ZnCl_2$$

A partir de éste se producen el polímero de fluocarburo (fluoroplast-3). Más detalles sobre los polímeros de fluocarburos véase § 185.

§ 63. Efecto inductivo. Al estudiar la estructura y las propiedades de los compuestos orgánicos y los grupos funcionales individuales, es muy importante tener en cuenta la *influencia mutua de los átomos en la molécula.*

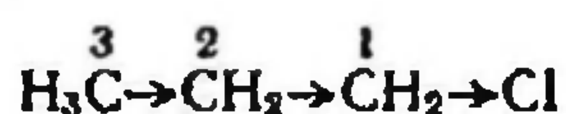
Las ideas sobre la influencia mutua de los átomos, no sólo de los que están unidos consecutivamente, sino también los que no se encuentran enlazados directamente, por primera vez fueron expresados por A. M. Bútlerov (1861) y desarrolladas por su discípulo V. V. Markóvnikov (1869). Markóvnikov llego también a la conclusión de que la influencia de cualquier elemento sobre otros, se debilita a medida que se alejan los elementos unos de otros en la cadena común de los átomos enlazados. Estas ideas hallaron su desarrollo posterior en la teoría electrónica (Ingold y otros).

En la formación de un enlace σ entre los átomos con diferente electronegatividad la densidad electrónica en la molécula se desplaza hacia el átomo más electronegativo. Esto hace que se produzca la polarización de las moléculas y la formación de cargas

parciales (véase § 11). Así, por ejemplo, en la molécula del cloruro de metilo la densidad electrónica está desplazada hacia el cloro, lo que puede ser expresado condicionalmente por las fórmulas



Si el átomo de cloro está unido al carbono de una cadena saturada, por ejemplo, en el cloropropano, entonces ocurre el desplazamiento siguiente de la densidad electrónica por los enlaces σ de los átomos de carbono:



El átomo C-1, teniendo insuficiencia de electrones, atraerá a éstos del C-2; y el C-2, del C-3. Sin embargo, la influencia del átomo de cloro en C-1 es mayor que la del C-1 en el C-2, esta última, a su vez, será mayor que la influencia del C-2 en el C-3 y la parte de la carga parcial (δ^{+}) que caracteriza la insuficiencia electrónica vá disminuyendo:



El desplazamiento de la densidad electrónica por los enlaces δ en la molécula se nombra *polarización inductiva, influencia inductiva* o el *efecto inductivo* (efecto I). El efecto inductivo condicionado por la tendencia del átomo o de los grupos de átomos de entregar o sustraer electrones. El desplazamiento inductivo de la densidad electrónica *se realiza a lo largo de la cadena saturada en una sola dirección* (desplazamiento de los electrones σ) y *no va acompañada de transiciones de los electrones de la capa de un átomo hacia la capa del otro.* El efecto inductivo es una influencia que se extingue rápidamente.

Si el desplazamiento de la densidad electrónica transcurre hacia el sustituyente (por ejemplo, el cloro) entonces este sustituyente se le nombra *aceptor de electrones* y el efecto provocado por éste es *negativo* y se designa "—I". Si la influencia de los grupos conlleva a un aumento de la densidad electrónica en el átomo de carbono adyacente, a sea, si el grupo repele a los electrones (por ejemplo, el radical metilo), este sustituyente recibe el nombre de *donador de electrones* y el efecto es *positivo* y se designa "+I".

Un ejemplo característico, en que se revela el efecto —I, es la influencia de un halógeno en los ácidos carboxílicos halogenados sobre su acidez (véase § 140).

CAPITULO 10

Compuestos hidroxílicos y sus derivados

Los productos de la sustitución del hidrógeno en los hidrocarburos por un grupo hidroxilo (grupo oxi) reciben el nombre de *alcoholes.* La fórmula general de los alcoholes es R—OH.

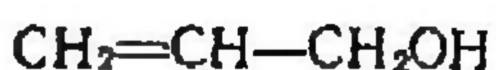
Los derivados hidrofílicos de los hidrocarburos aromáticos se denominan *alcoholes aromáticos* en el caso, en que el grupo hidroxilo se encuentre en la cadena lateral, y *fenoles*, cuando el grupo hidroxilo está unido al carbono del núcleo.

Por el carácter del radical hidrocarbúrico, los alcoholes alifáticos se dividen en *saturados* y *no saturados*. En dependencia del número de grupos hidroxilos en la molécula, se diferencian:

alcoholes monoatómicos



alcohol etílico



alcohol alílico



alcohol bencílico

alcoholes diatómicos



etilenglicol



propilenglicol

alcoholes triatómicos



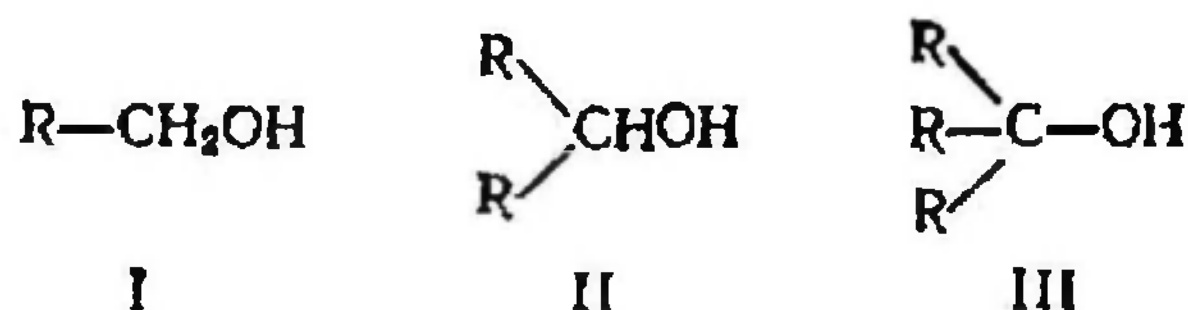
glicerina

El átomo de carbono está capacitado para retener sólidamente sólo un grupo hidroxilo, tampoco puede encontrarse el grupo hidroxilo en un enlace múltiple de carbono, aunque en estas reglas existen sus excepciones.

ALCOHOLES MONOATOMICOS

§ 64. Isomería. Nomenclatura. La *isomería de los alcoholes* está condicionada por la estructura del radical (isomería de cadena) y por la posición del hidroxilo (isomería de posición). Por la posición del hidroxilo en la molécula y en dependencia de con

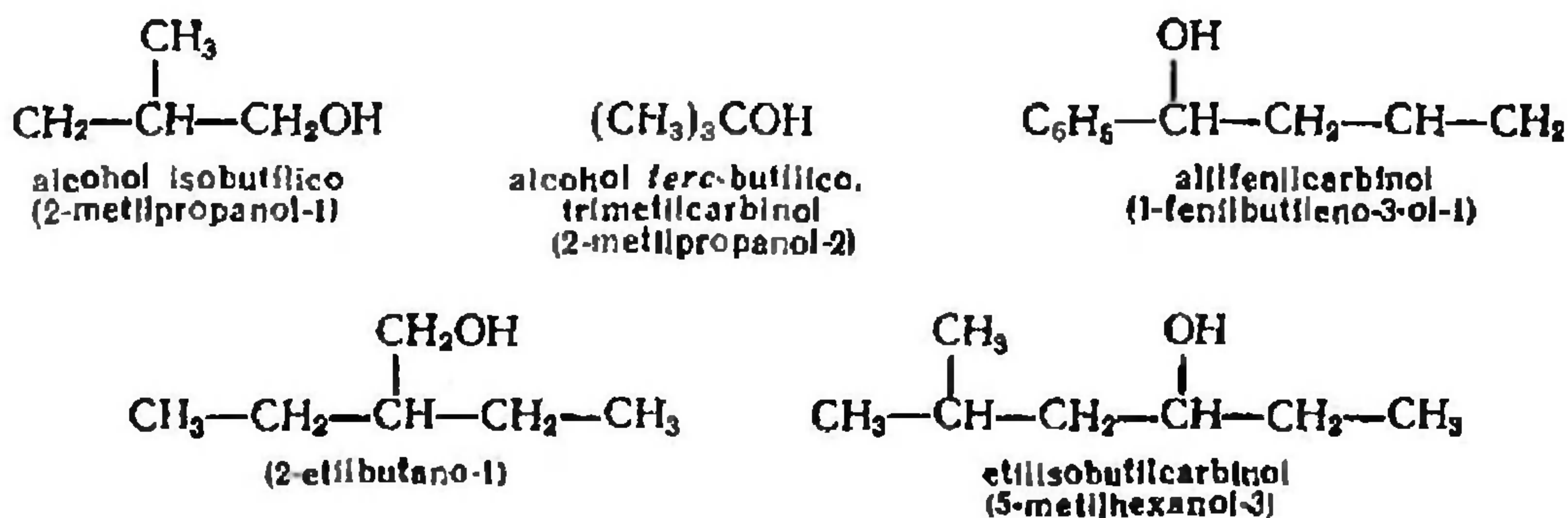
cuál átomo de carbono (primario, secundario o terciario) está enlazado el hidroxilo, se diferencian los alcoholes *primarios* I, *secundarios* II y *terciarios* III:



Nomenclatura. Se emplean ampliamente los *nombres racionales de los alcoholes*. El nombre se produce del correspondiente radical hidrocarbúrico en combinación con la palabra "alcohol". Esto es muy cómodo en el caso de los radicales sencillos: alcohol metílico CH_3OH, alcohol isopropílico CH_3—CHOH—CH_3. Los alcoholes más complejos por su estructura, pueden considerarse como derivados del alcohol metílico, o sea, del carbinol (*nomenclatura carbinólica*).

Por las reglas modernas internacionales al nombre de los hidrocarburos se le añade la terminación **ol** y la cifra que designa el número del átomo de carbono, en el cual se encuentra el hidroxilo. El átomo de carbono que está enlazado al hidroxilo, obligatoriamente forma parte de la cadena principal y determina el comienzo de la numeración; la elección de la cadena principal se determina por la *función*.

Pongamos varios ejemplos (bajo la fórmula se encuentran los nombres triviales o carbinólicos, y entre paréntesis, el nombre según la nomenclatura internacional):

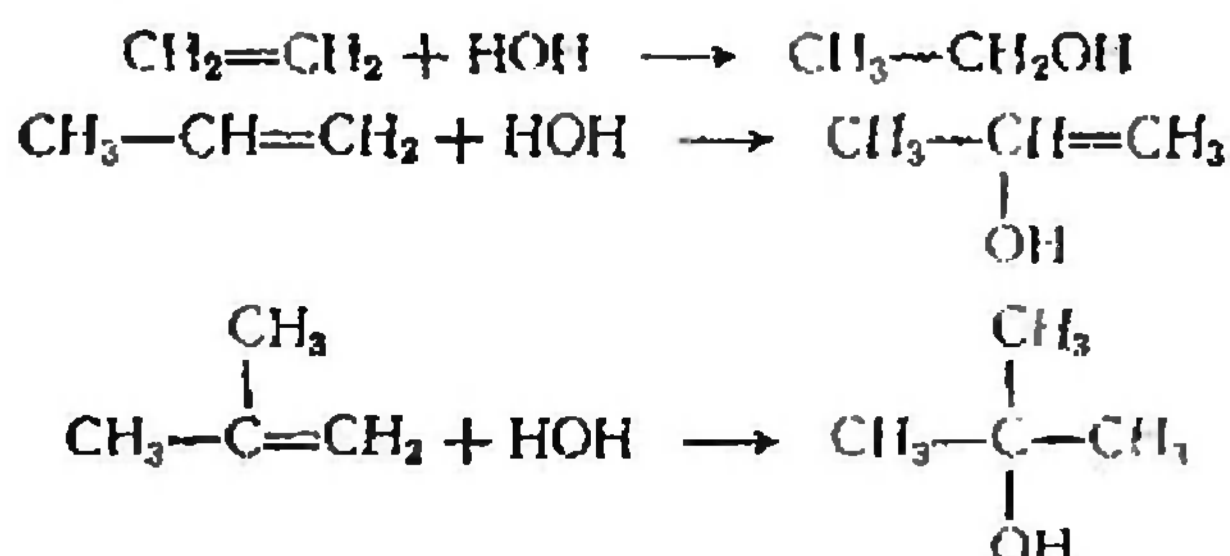


§ 65. Métodos generales de obtención de los alcoholes.

I. Hidratación de las olefinas en un medio ácido. El método tiene gran importancia industrial, ya que permite obtener alcoholes de los gases del craqueo. Del etileno se obtiene el alcohol primario, etílico; de otras olefinas sólo pueden obtenerse alcoholes secundarios y terciarios. La adición transcurre de acuerdo con

12—5870

la regla de Markóvnikov:



En la industria se utiliza el método de *hidratación directa*, que consiste en hacer pasar una mezcla de olefina con vapor de agua por un catalizador fosfatado (véase § 32).

2. Otro método industrial importante es la transformación fermentativa de los carbohidratos (véase § 68), donde conjuntamente con el producto principal, el alcohol etílico, se obtienen alcoholes primarios pentílicos (amílicos), el alcohol propílico, y los alcoholes butílicos primarios (*n*- e *iso*-).

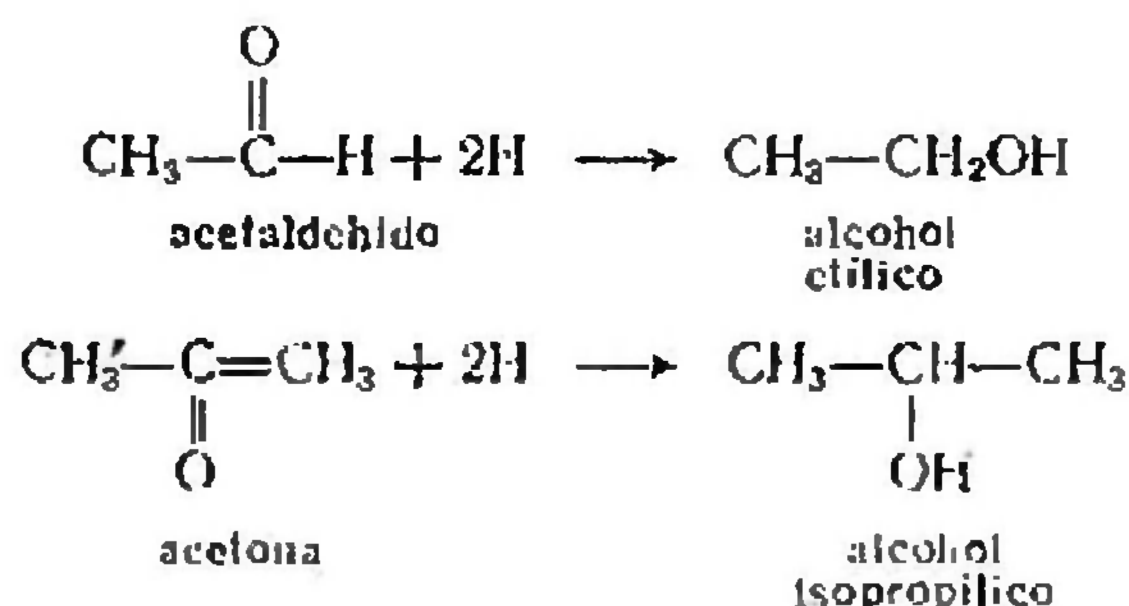
3. Hidrólisis de los derivados halogenados:



Más detalladamente esta reacción se estudia en § 60.

El método tiene importancia para la obtención de los alcoholes a partir de los hidrocarburos. En la hidrólisis de una mezcla de isómeros de los cloropentanos (obtenidos mediante la cloración del isopentano) se forma una mezcla de isómeros de los alcoholes pentílicos, de la cual puede ser separado mediante la destilación el pentanol-1 que tiene más alta temperatura de ebullición. La mezcla de alcoholes pentílicos se emplea en calidad de disolvente.

4. Reducción de los compuestos carbonílicos. La reducción de los aldehídos conlleva a la formación de alcoholes primarios, y la reducción de las cetonas, a la formación de secundarios:



Existen también otros métodos importantes para la obtención de los alcoholes, por ejemplo, las síntesis a partir de los aldehídos y cetonas con la ayuda de los compuestos organomagnésicos, y de las aminas primarias por la acción del ácido nítrico. Estos métodos se estudiarán más adelante.

Tabla 11. **Propiedades físicas de algunos alcoholes**

Nombre del alcohol	Fórmula	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa d_4^{20}
Metílico	CH_3OH	—98	64,7	0,79
Etílico	$CH_3—CH_2OH$	—117	78,3	0,79
Propílico	$CH_3—CH_2—CH_2OH$	—127	97,2	0,80
Isopropílico	$CH_3—CH(OH)—CH_3$	—88,5	82,2	0,78
Alílico	$CH_2=CH—CH_2OH$		96,7	0,85
Decílico	$CH_3—(CH_2)_8—CH_2OH$	6	228	0,80
Ciclohexanol	$C_6H_{11}OH$	25,5	161,5	0,96
Bencílico	$C_6H_5—CH_2OH$	—	205	1,04
β-Feniletílico	$C_6H_5—CH_2—CH_2OH$	—	220	1,02

§ 66. Propiedades físicas. Asociación de los alcoholes. Enlace de hidrógeno. *Propiedades físicas.* Los miembros inferiores y medios de la serie de los alcoholes monoatómicos saturados ($C_1—C_{11}$) son líquidos, cuyas temperaturas de ebullición crecen a medida que se hace más compleja la composición. Los alcoholes superiores del C_{12} en adelante, son sustancias sólidas. Los alcoholes con isoestructura ebullen a unas temperaturas más bajas, que los alcoholes de estructura normal. Los representantes inferiores tienen un olor alcohólico característico y un sabor ardiente, los medios del C_4 a C_6 tienen un olor desagradable, y los superiores son inodoros. La densidad de los alcoholes es menor que la unidad, sólo en algunos alcoholes aromáticos ésta llega a ser mayor que la unidad. Los primeros tres miembros de la serie de los alcoholes saturados son miscibles con el agua en todas las proporciones, mientras crece la complejidad de los radicales, la solubilidad disminuye. Los alcoholes superiores, al igual que los hidrocarburos, no son solubles en el agua. En la tabla 11 están expuestas las propiedades de algunos alcoholes.

Las temperaturas de ebullición de los alcoholes son mayores que las de otros compuestos con la masa molecular próxima:

	Masa molecular	Punto de ebullición, °C
$CH_3—CH_3$	30	—88,6
CH_3Cl	50,5	—24,2
CH_3NH_2	31	—6,7
CH_3SH	48	+7,6
CH_3OH	32	+64,7

En esto se revela la semejanza de los alcoholes con el agua, cuya temperatura de ebullición es mucho superior a la que corresponde a su masa molecular (un análogo al agua, el sulfuro de hidrógeno H_2S, ebulle a —60 °C).

Asociación de los alcoholes. Enlace de hidrógeno. Las moléculas de los alcoholes en estado sólido y líquido, al igual que las moléculas del agua, forman *asociaciones* (se acoplan unas con otras), de esta manera, aumenta considerablemente la masa molecular y, por consiguiente, disminuye la volatibilidad de las sustancias. Al pasar los alcoholes al estado gaseoso, la asociación se rompe. El fenómeno de la asociación se explica por el surgimiento de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas.

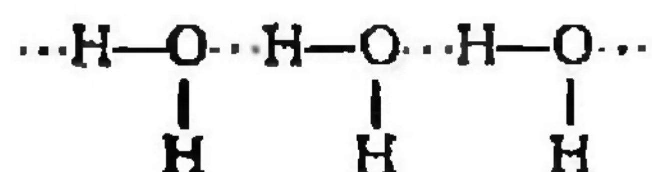
El enlace de hidrógeno es una forma especial de enlace, que surge mediante los átomos de hidrógeno de grupos funcionales, tales como —OH, —COOH, —NH_2, y de los átomos electronegativos (O, N, F y otros) que poseen parejas electrónicas libres. Tiene lugar una interacción electrostática del hidrógeno que lleva la carga positiva parcial (de uno de los grupos funcionales) y del átomo X que lleva la carga negativa parcial (de otro grupo funcional). Mientras más fraccionada sea la carga positiva del átomo de hidrógeno, con más facilidad se formará el enlace de hidrógeno, "puente de hidrógeno", (por lo común se designa el enlace de hidrógeno con tres puntos):



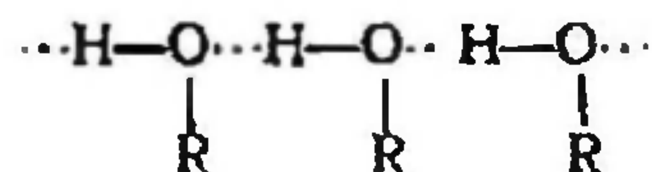
Para la formación de un enlace de hidrógeno, además de la electronegatividad, tiene gran importancia el tamaño del átomo. Así, por ejemplo, las electronegatividades del nitrógeno y del cloro son casi iguales (~3), pero el pequeño tamaño del átomo de nitrógeno y la gran concentración de cargas, le permiten a éste acercarse más al núcleo de hidrógeno en comparación con el átomo de cloro, que tiene un radio atómico mayor que el nitrógeno. Por eso el cloro manifiesta una menor inclinación hacia la formación de enlaces de hidrógeno, que el nitrógeno.

En las moléculas no polares y en los radicales hidrocarbúricos los átomos de hidrógeno no forman enlaces de hidrógeno.

En el grupo hidroxilo el enlace covalente oxígeno — hidrógeno se encuentra polarizado, lo que condiciona la interacción intermolecular del hidrógeno, que lleva la carga parcial positiva con el oxígeno que lleva una carga parcial negativa:

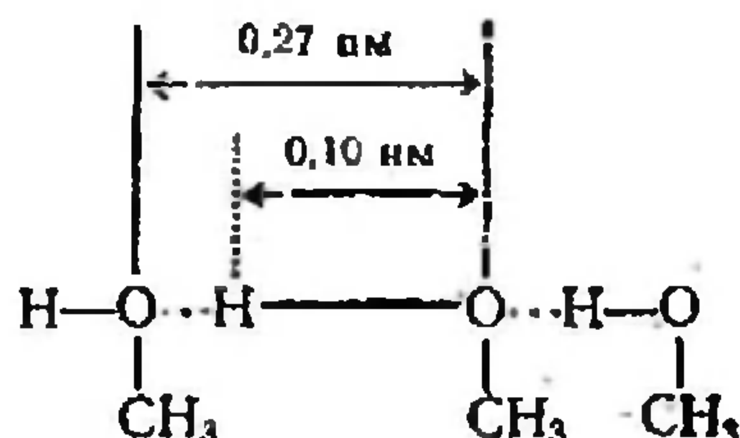


asociación de las moléculas del agua



asociación de las moléculas del alcohol

La energía de formación de un enlace de hidrógeno, generalmente no sobrepasa a 20—30 kJ/mol, mientras que la energía media de un enlace covalente oscila entre los 335—460 kJ/mol. La distancia entre dos átomos de oxígeno en dos moléculas asociadas de alcohol (o de agua) es igual a 0,27 nm, y la distancia media entre las moléculas de las sustancias no asociadas en el estado líquido es igual a 0,34 nm. El átomo de hidrógeno se encuentra más cerca a aquel de los átomos de oxígeno, con el cual está unido por enlace covalente:



Al disolver los alcoholes en el agua, surgen nuevos enlaces de hidrógeno en éstos con las moléculas del agua.

Mientras menos esté ramificada la cadena carbonada del alcohol y mientras menor sea el número de los grupos alquilos que estén unidos al átomo de carbono, en el cual se encuentra el hidroxilo, más fácil se realizará la asociación, por eso los alcoholes primarios y los de estructura normal tienen las temperaturas de ebullición más altas. Así, por ejemplo, los alcoholes butílicos C_4H_9OH tienen las seguientes temperaturas de ebullición:

	Punto de ebullición, °C		Punto de ebullición, °C
n-Butílico	117,7	*sec*-Butílico	99,5
Isobutílico	107,3	*terc*-Butílico	82,8

Al sustituirse un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo en los alcoholes por otros átomos (grupos), el enlace de hidrógeno desaparece y ésto en seguida se refleja en la temperatura de ebullición:

CH_3CH_2OH	CH_3CH_2Cl	$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$
78,3 °C	13 °C	34,6 °C

Los ejemplos anteriormente estudiados de enlace de hidrógeno pertenecen a los enlaces intermoleculares. El enlace de hidrogeno puede surgir también dentro de una misma molécula.

Los ácidos carboxílicos forman enlaces de hidrógeno estables (véase § 92). Las señales de los enlaces de hidrógeno débiles por insuficiencia de polaridad en los enlaces H—C, pueden observarse en el cloroformo $H—CCl_3$ y en el ácido cianhídrico H—C≡N.

Un gran valor tienen los enlaces de hidrógeno en las sustancias naturales de importancia biológicas, tales como las proteínas, los fermentos, la celulosa y también en las poliamidas sintéticas.

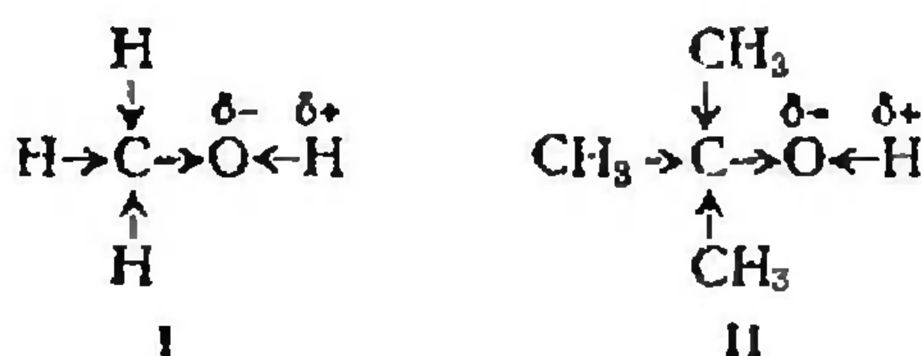
§ 67. Propiedades químicas. El grupo funcional de los alcoholes, el hidroxilo, condiciona las propiedades químicas principales de estos compuestos. Los alcoholes se caracterizan por tener una gran actividad química. A causa de la variedad de las reacciones de los alcoholes y la accesibilidad de la materia prima para su obtención de éstos, los alcoholes son valiosos materiales iniciales para la síntesis de muchos compuestos alifáticos.

Los enlaces carbono-oxígeno y oxígeno-hidrógeno C—O—H están polarizados, con la particularidad de que el extremo negativo del dipolo es el oxígeno, por ser el elemento más electronegativo. En los átomos de carbono-hidrógeno se encuentran cargas parciales positivas.

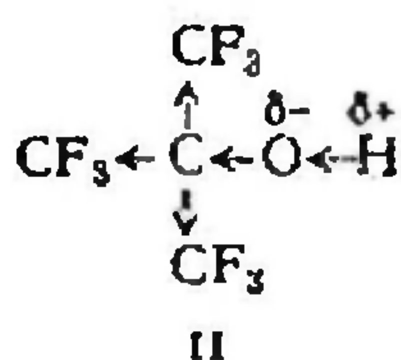
Este carácter electrónico del grupo hidroxilo predetermina su inclinación hacia las reacciones de tipo heterolítico, en el transcurso de las cuales puede romperse el enlace C—O o el O—H.

Propiedades ácidas y básicas. Formación de los alcoholatos. Los alcoholes son sustancias prácticamente neutrales: no cambian la coloración de los indicadores, no participan en las reacciones con las soluciones acuosas de álcalis, ni con los ácidos diluidos. Sin embargo, en determinadas reacciones los alcoholes revelan propiedades de ácidos y bases muy débiles, o sea, son anfóteros como el agua.

Las propiedades ácidas de los alcoholes son menos expresados que en el agua, aunque el enlace oxígeno-hidrógeno está polarizado: $\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H}$. Los grupos alquilos repelen los electrones (I), disminuyendo así la facilidad del desprendimiento del protón en comparación con el agua. En los alcoholes terciarios las propiedades ácidas están manifestadas más débilmente, como ejemplo puede servir el trimetilcarbinol II:

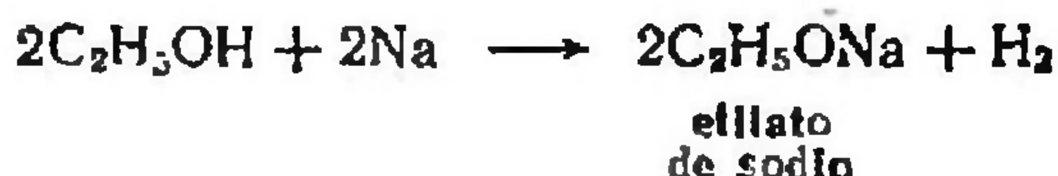


Si en el radical del alcohol introducimos un átomo aceptor de electrones, entonces las propiedades ácidas van a intensificarse. De ejemplo sirve el derivado perfluorado de trimetilcarbinol (III) cuyas propiedades ácidas se manifiestan de forma notable (descompone las sales del ácido carbónico):



La influencia de los grupos metilos y de los átomos de fluor en la acidez del hidrógeno del hidroxilo es un ejemplo de *influencia inductiva*, o de *efecto inductivo* (véase § 63).

Al actuar los metales alcalinos sobre los alcoholes en un medio no acuoso, se desprende el hidrógeno del hidroxilo y se forman los *alcoholatos*:



$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2$$

etilato de sodio

La reacción de los metales alcalinos con los alcoholes transcurre más lentamente que con el agua.

En las condiciones correspondientes los alcoholes pueden formar también alcoholatos de otros metales (Ca, Mg, Al).

Los alcoholatos tienen carácter de *sales* de ácidos muy débiles (alcohol) con bases. En presencia del agua éstos se hidrolizan:



$$C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

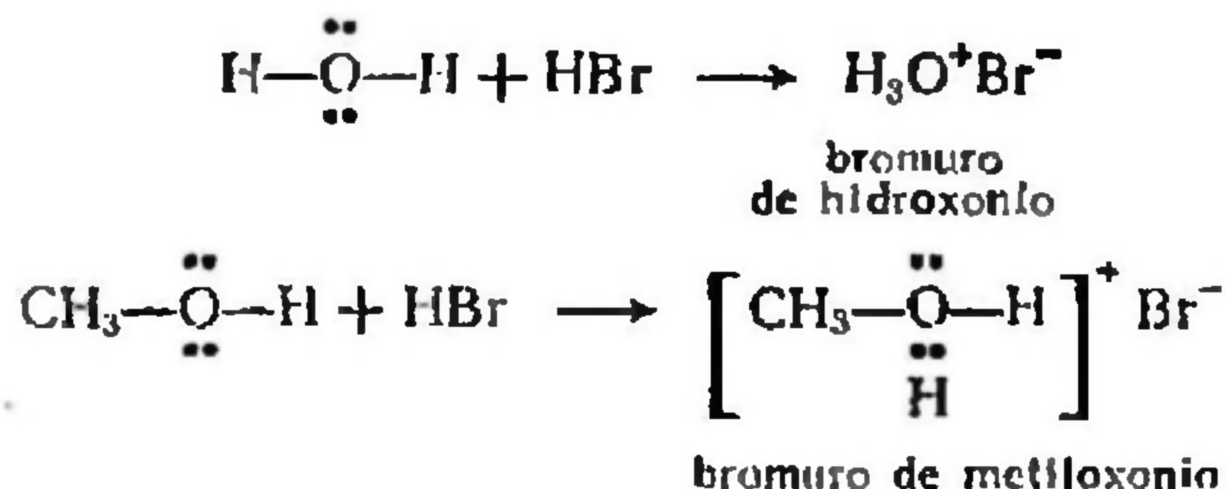
Las moléculas de los alcoholatos de los metales alcalinos tienen carácter iónico: el catión es el metal alcalino y el anión, el grupo alcoxi R—O⁻ (aniones alcoxi, o sea, iones alcoholato):



CH_3O^-	$C_2H_5O^-$	$(CH_3)_2CHO^-$	$(CH_3)_3CO^-$
metilato-	etilato-	isopropilato-	*terc*-butilato-

Las soluciones alcohólicas de los alcoholatos poseen propiedades básicas fuertes, por eso se emplean con frecuencia para crear medios básicos fuertes.

Las *propiedades* básicas de los alcoholes se revelan en su interacción con los ácidos fuertes. Con esto los alcoholes, al igual que el agua, forman sales de oxonio:



$$H—\ddot{O}—H + HBr \longrightarrow H_3O^+Br^-$$

bromuro de hidroxonio

$$CH_3—\ddot{O}—H + HBr \longrightarrow \left[CH_3—\ddot{O}—H \atop H\right]^+ Br^-$$

bromuro de metiloxonio

Formación de éteres. Los *éteres* R—O—R′ se obtienen al unirse los alcoholatos (con mayor exactitud, los iones alcoholatos) con los halogenuros de alquilo:



$$R—O—Na + R'I \longrightarrow R—O—R' + NaI$$

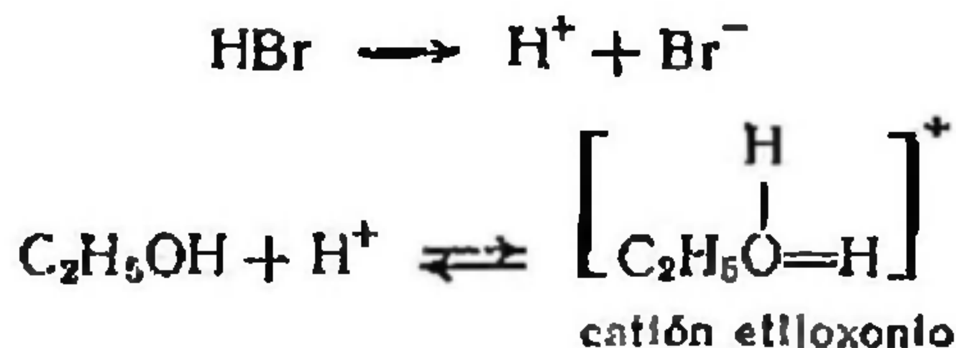
Es uno de los métodos más importante de obtención de los éteres y una reacción de sustitución nucleofílica típica para los derivados halogenados. Más detalladamente los éteres se estudiarán en el § 76.

Sustitución de un grupo hidroxilo por un halógeno. La acción de los halogenuros de hidrógeno sobre los alcoholes es una de las reacciones más importantes de sustitución nucleofílica:



La reacción es reversible: al actuar el agua sobre los halogenuros de alquilo se realiza la hidrólisis con la formación del alcohol. ¿Cuáles deben ser las condiciones para el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, en el sentido de formación de los derivados halogenados?

Como ya se ha señalado, al reaccionar un alcohol con un ácido fuerte, se forma un ion alcoxonio, del cual se desprende fácilmente una molécula de agua (reacción *1* y *2*). De esta manera, el papel del ácido mineral consiste en transmitirle un protón al átomo de oxigeno del alcohol, como resultado de lo cual se separa una función hidroxílica:



Más adelante la reacción se realiza como una sustitución nucleofílica normal, por el mecanismo $S_n 2$ (así, reaccionan preferentemente los alcoholes primarios)



o por el mecanismo $S_n 1$ (alcoholes terciarios):

primera etapa



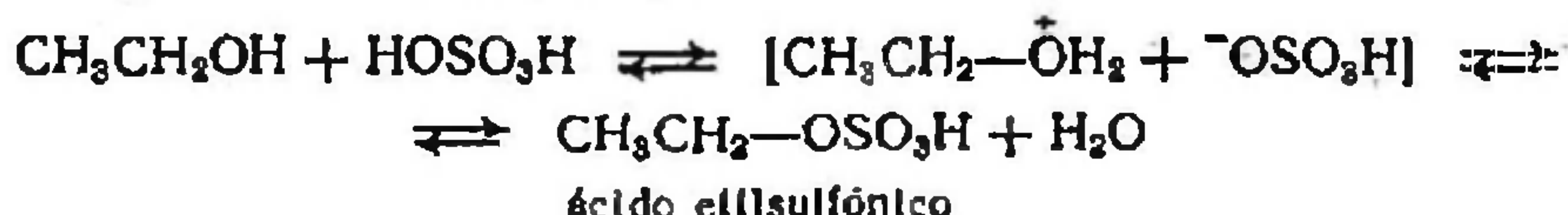
segunda etapa



Formación de los ésteres. Para los alcoholes es característica la reacción con los ácidos, que viene acompañada de la formación de los ésteres. Así se nombran los derivados de alcoholes, en que los hidroxilos están sustituidos por un radical ácido. Esta reacción se denomina *reacción de esterificación.* Es reversible, ya que los ésteres, bajo la acción del agua que se desprende en su formación, se hidrolizan.

Esteres de los ácidos minerales. Al actuar el ácido sulfúrico concentrado sobre los alcoholes, se forman ésteres ácidos y neutros del ácido sulfúrico. Los *sulfatos ácidos de alquilo* o *ácidos alquilsulfónicos* se obtienen haciendo actuar el H_2SO_4 sobre un

alcohol (el mecanismo de la reacción es similar al de la obtención de los halogenuros de alquilo):



$$CH_3CH_2OH + HOSO_3H \rightleftharpoons [CH_3CH_2{-}\overset{+}{O}H_2 + {}^{-}OSO_3H] \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons CH_3CH_2{-}OSO_3H + H_2O$$

ácido etilsulfónico

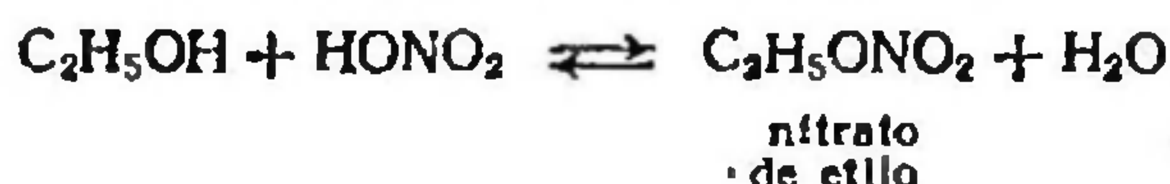
Los ésteres neutros pueden prepararse por distintos métodos. Así, la acción del anhídrido sulfúrico sobre el alcohol produce el sulfato dimetílico:



$$2CH_3OH + 2SO_3 \longrightarrow (CH_3O)_2SO_2 + H_2O$$

El *sulfato dimetílico* es un reactivo importante, con la ayuda del cual se realizan las reacciones de metilación, por ejemplo, se obtienen éteres metílicos (véase § 76).

Por la acción del ácido nítrico concentrado sobre los alcoholes pueden obtenerse sus ésteres, o sea, los *nitratos*:

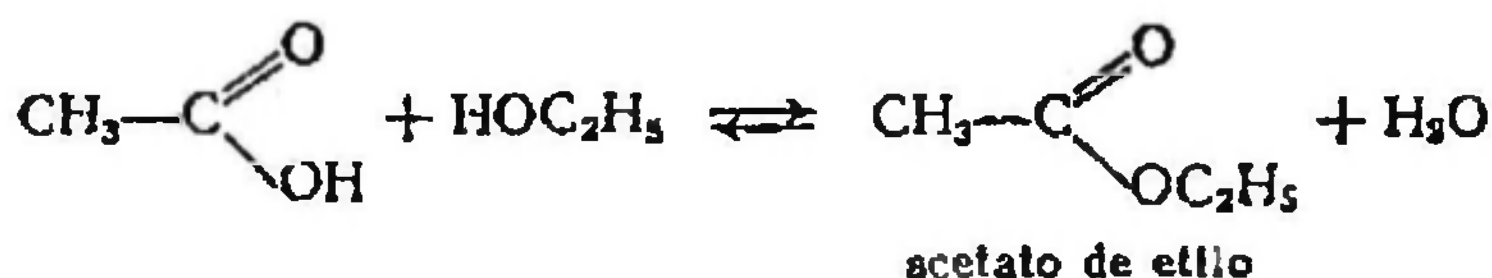


$$C_2H_5OH + HONO_2 \rightleftharpoons C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

nitrato de etilo

La realización de esta reacción en la práctica se complica mucho por la acción oxidante del ácido nítrico. Los nitratos son explosivos.

Esteres de los ácidos carboxílicos. La interacción de los alcoholes con los ácidos carboxílicos se acelera en presencia de una pequeña cantidad de un ácido mineral (más detalladamente véase § 108):



acetato de etilo

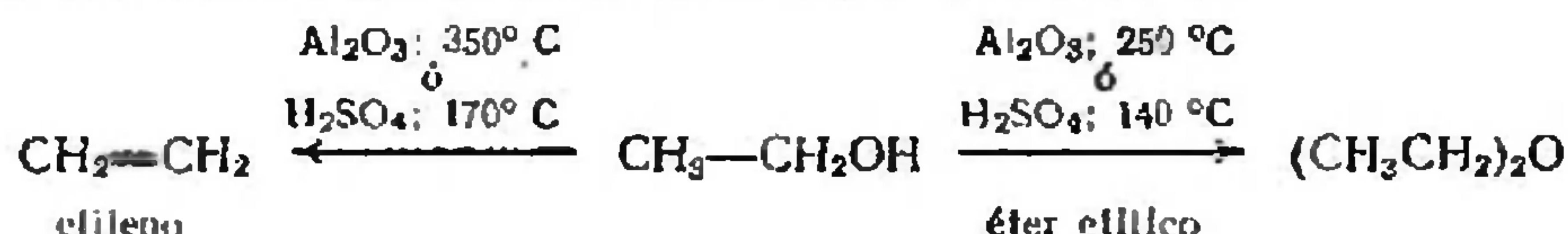
Deshidratación de los alcoholes. En condiciones determinadas los alcoholes están capacitados para perder agua. En calidad del agente deshidratante pueden utilizarse el ácido sulfúrico concentrado o el ácido fosfórico. Con mayor facilidad que los demás se deshidratan los alcoholes terciarios y con más dificultad, los primarios. Como una ilustración de lo antes explicado pueden servir las condiciones de deshidratación de los alcoholes butílicos:

Alcohol *n*-butílico	H_2SO_4 de 75% a 170 °C
Alcohol *sec*-butílico	H_2SO_4 de 60% a 100 °C
Alcohol terc-butílico	H_2SO_4 de 20% a 90 °C

Una gran parte de los alcoholes se deshidratan también al hacer pasar sus vapores sobre un catalizador sólido caliente (silicagel, caolín, óxido de aluminio, óxido de torio y otros).

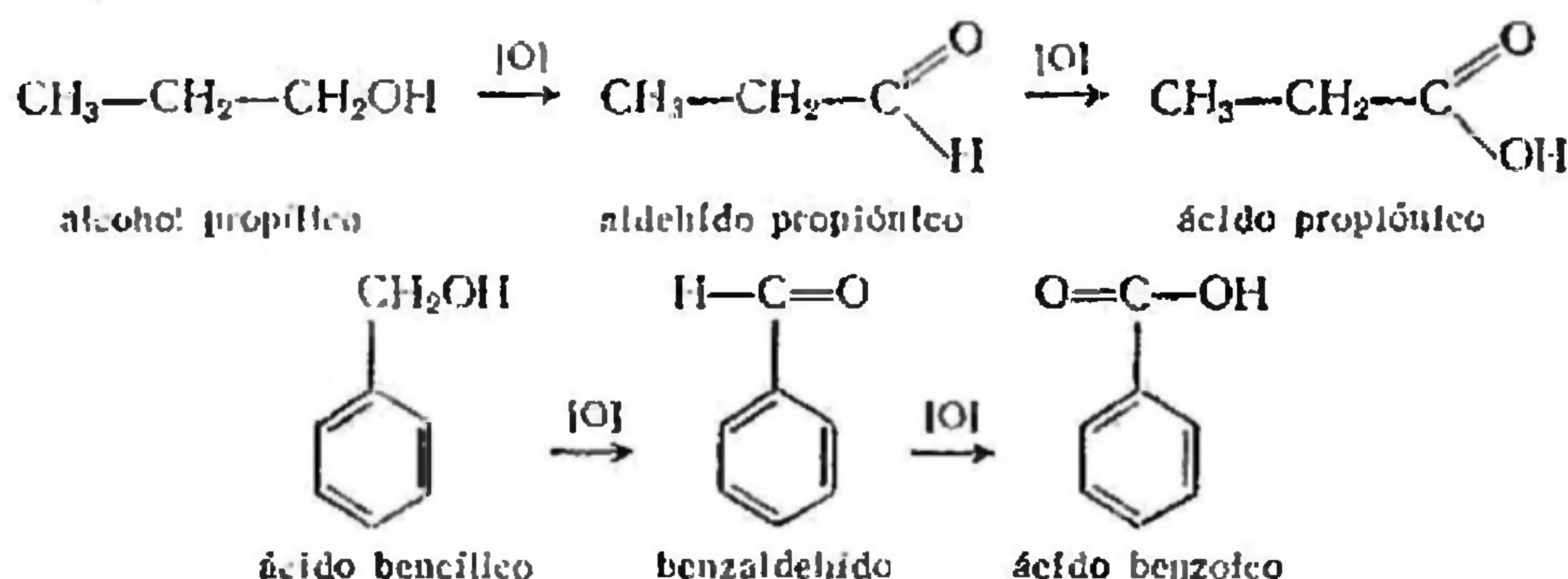
En dependencia de las condiciones, la reacción puede transcurrir en una de las direcciones: en las condiciones más severas (a una temperatura más alta) cada molécula de alcohol pierde

una molécula de agua y forma una olefina (*deshidratación intramolecular*), en condiciones más suaves (a temperatura más baja), la molécula de agua se separa de las dos moléculas de alcohol y se forman éteres (*deshidratación intermolecular*).

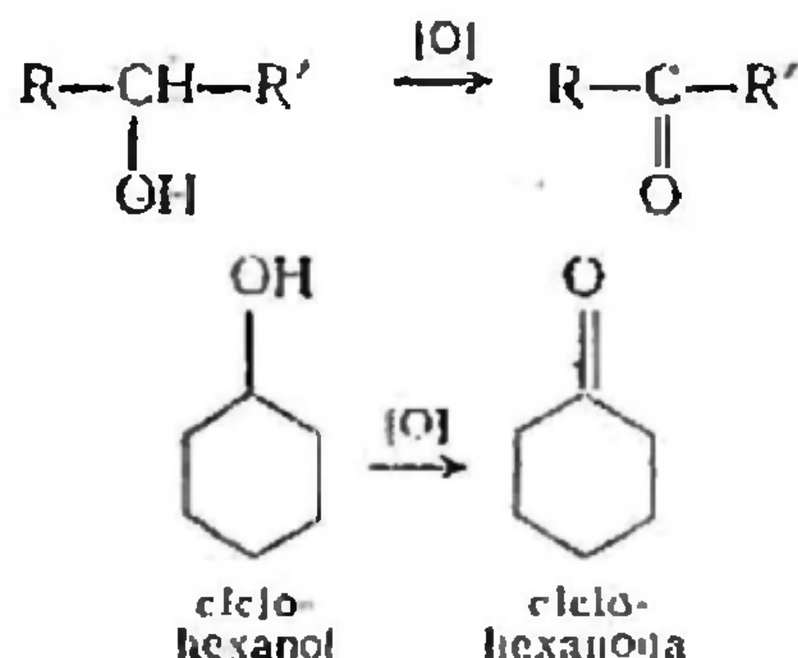


Oxidación de los alcoholes. Los alcoholes se oxidan más fácilmente que los hidrocarburos, además primeramente se somete a la oxidación el carbono, en el cual se encuentra el grupo hidroxilo. Los alcoholes primarios y segundarios se oxidan con mayor facilidad que los terciarios, lo que está condicionado por la existencia del hidrógeno en el átomo de carbono que está enlazado con el hidroxilo.

En dependencia de la naturaleza del alcohol y también de las condiciones en que transcurre la reacción, pueden formarse diferentes productos. Así, los *alcoholes primarios* forman primeramente los aldehídos, y luego ácidos con el mismo número de átomos de carbono:

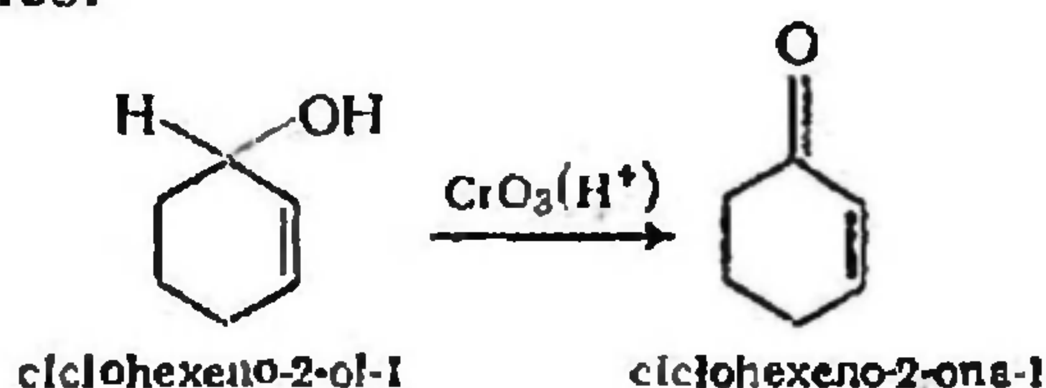


De los *alcoholes secundarios* se forman las cetonas:



Los *alcoholes terciarios* son más resistentes a la oxidación, pero bajo la acción de oxidantes fuertes puede ocurrir una ruptura del enlace carbono-carbono y la formación de cetonas y ácidos, que contienen en la molécula menos átomos de carbono que el alcohol inicial.

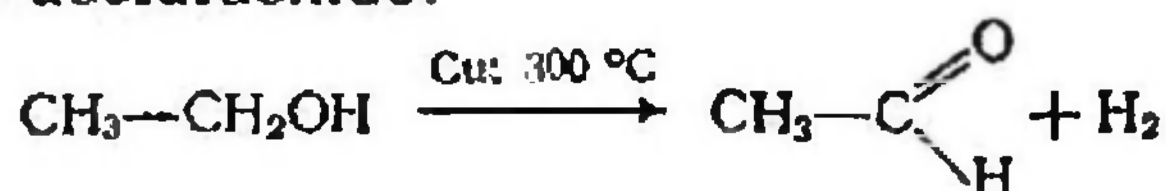
El oxidante más utilizado en las condiciones de los laboratorios, para obtener de los alcoholes primarios y secundarios los aldehidos y las cetonas, es mezcla crómica. Esta puede ser empleada también para la oxidación de los alcoholes no saturados que conservan el doble enlace, ya que ella actúa lentamente sobre los enlaces múltiples:



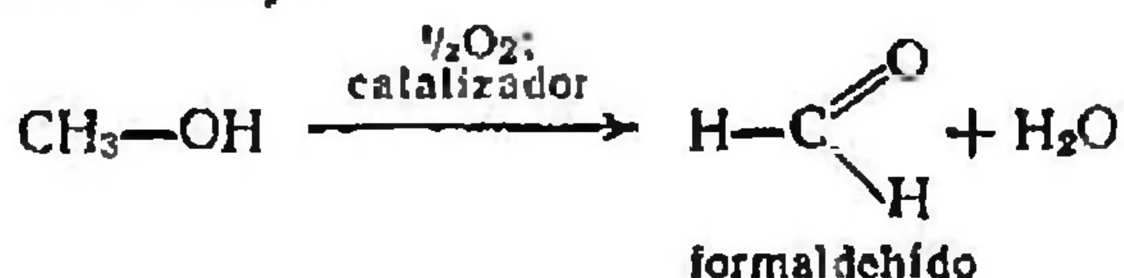
En la combustión de los alcoholes, se forman el dióxido de carbono y el agua:



Deshidrogenación catalítica de los alcoholes. La transformación de los alcoholes en aldehídos y cetonas puede realizarse también mediante la deshidrogenación, o sea, haciendo pasar los vapores de los alcoholes sobre un catalizador metálico caliente, por ejemplo, cobre o plata a 300 °C, sin añadirle el oxidante. Una reacción de deshidrogenación típica es la transformación del alcohol etílico en acetaldehído:



Esta reacción es endotérmica. La temperatura óptima puede mantenerse por medio de la quema de una parte del hidrógeno que se desprende. En las condiciones industriales para esto se utiliza el principio de la corriente continua empleando un oxidante barato, el aire, (con un control minucioso, para que no suceda una oxidación más profunda):



El oxígeno, juega el papel de aceptor de hidrógeno que se desprende bajo la acción del catalizador.

Reacción de Shugáev — Tserevítinov. Esta reacción está situada en la base del método analítico de determinación del "hidrógeno activo" en los alcoholes (el hidrógeno de los grupos hidroxilos). La interacción de los alcoholes con el yoduro de metilmagnesio transcurre por la ecuación siguiente:



Sabiendo la pesada de la sustancia que se analiza y midiendo el volumen del metano desprendido, puede determinarse el número de grupos hidroxilos que hay en la molécula del alcohol.

§ 68. **Representantes más importantes de los alcoholes monoatómicos.** *Alcohol metílico* (*metanol*) se obtiene en grandes cantidades en la industria mediante los siguientes métodos.

1. Síntesis del hidrógeno y óxido de carbono. Los catalizadores en esta reacción son cinc y los óxidos de cromo, a una temperatura de 350 °C y una presión de 250 kgf/cm²:



$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

2. La oxidación no completa del metano en presencia de catalizadores, — los compuestos de cobre y manganeso:



$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Al trabajar por este método, se exige llevar un control tecnológico extricto, ya que el alcohol que se forma puede oxidarse hasta el formaldehído y el ácido fórmico. A una presión alta, en un exceso de metano y con un rápido paso de la mezcla de gases, en calidad de producto principal se obtiene el alcohol metílico.

3. En la destilación seca de la madera entre otras sustancias en calidad de subproducto se forma también el alcohol metílico (nombrado por eso "espíritu de madera"). En la actualidad este método ha guardado su importancia sólo en la elaboración de los desechos de la madera.

La obtención del formaldehído a partir del alcohol metílico es la utilización industrial más importante de éste. Se emplea también para la síntesis de los agentes de metilación (cloruro de metilo, dimetilsulfato) de dimetilanilina, para la obtención del ácido acético (véase § 94). El alcohol metílico es un disolvente de las sustancias orgánicas. Es tóxico en cualquier dosis, en pequeñas cantidades produce ceguedad, y en grandes cantidades, la muerte.

Alcohol etílico (*etanol, espíritu de vino*) tiene un olor alcohólico característico y un sabor quemante. El alcohol ordinario contiene cerca de 4,5% del agua. Es una *mezcla azeotrópica* que se destila conjuntamente y ebulle a la temperatura de 78,15 °C (760 mm Hg).

Para la obtención del alcohol absoluto (deshidratado), el agua puede eliminarse por métodos químicos: hirviendo el alcohol con cal viva o con sulfato cúprico deshidratado. En la industria, para producir el alcohol absoluto, al alcohol puro (rectificado) se le añade benceno y se somete la mezcla a la destilación. Primeramente se destila la mezcla azeotrópica ternaria alcohol — agua — benceno (punto de ebullición, 64,9 °C). Con esto se elimina completamente el agua. Después, a 68,3 °C se elimina totalmente el benceno en forma de la mezcla azeotrópica binaria alcohol — benceno y a continuación se destila el alcohol puro a 78,3 °C.

El alcohol absoluto es miscible con la gasolina en todas las proporciones (a diferencia del de 95%), lo que da la posibilidad

de emplearlo en calidad de carburante para los motores de combustión interna. El alcohol es un buen disolvente de muchas sustancias orgánicas, posee propiedades antisépticas y conserva las proteínas.

En la industria el etanol se obtiene mediante la síntesis o a partir de los carbohidratos complejos naturales (almidón y celulosa).

De los métodos sintéticos, en la actualidad, los que más importancia tienen son la hidratación del etileno (véase § 32) y la reducción catalítica del acetaldehído obtenido por la reacción de Kúcherov (véase § 37).

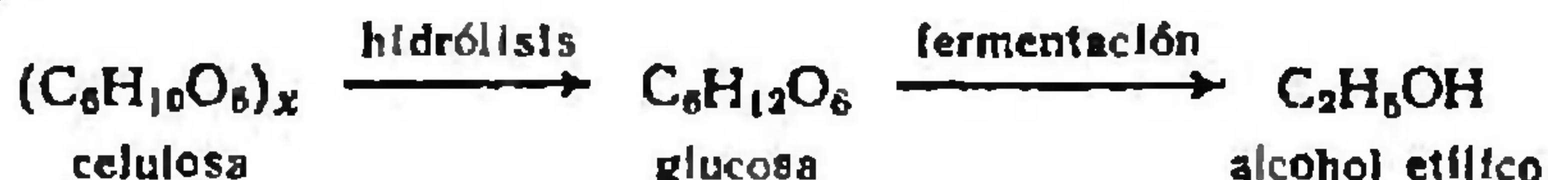
La esencia del método más antiguo de producción del alcohol, que es la fermentación alcohólica de las sustancias sacaríferas, reside en que los carbohidratos (de los cuales el más importante es la glucosa $C_6H_{12}O_6$) en presencia de microorganismos especiales, las enzimas, se someten a la descomposición (fermentación). El mecanismo de la reacción de fermentación es complejo; el proceso de fermentación total puede reflejarse por la siguiente ecuación:



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Como materia prima pueden servir las bayas, uvas, la melaza de remolacha, las cuales contienen sustancias sacaríferas en estado libre (obtención de los vinos de uvas y de frutos o materias vegetales) y también de sustancias que contienen almidón, o sea, los cereales, el maíz y la patata. El almidón $(C_6H_{10}O_5)_x$ primero se somete a la "sacarificación", o sea, se hidroliza hasta obtenerse la glucosa, y luego se fermenta.

Para obtener el alcohol que se emplea con fines técnicos, en la industria se utiliza también la polisacarosa, nombrada celulosa. Para ello, los residuos de la industria forestal (aserrín, astillas y otros) se hidrolizan con ácido sulfúrico al 5%, bajo una presión de 10 kgf/cm². En los productos de la hidrólisis se encuentra principalmente la glucosa. Los productos de la hidrólisis se neutralizan con cal (el ácido sulfúrico se precipita en forma de $CaSO_4$), se filtra y después se fermenta (se obtiene el llamado *alcohol de hidrólisis*):



$$\underset{\text{celulosa}}{(C_6H_{10}O_5)_x} \xrightarrow{\text{hidrólisis}} \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{fermentación}} \underset{\text{alcohol etílico}}{C_2H_5OH}$$

De 1 tonelada de aserrín seco puede obtenerse tanta cantidad de alcohol, cuanto de 1 tonelada de patatas o de 300 kg de granos.

El alcohol etílico pertenece a los productos técnicos más importantes. Alrededor del 80% del alcohol que se produce se utiliza para las necesidades técnicas. En el transcurso de tres decenios, el alcohol en la URSS ha sido la materia prima para la producción del caucho sintético por el método de Lébedev (§ 41). En la

actualidad materia prima para la producción de caucho sintético se sustituye por el petróleo, pero el alcohol no ha perdido aún por completo su importancia.

El alcohol se emplea como disolvente para la extracción y cristalización, para la preparación de lacas y pinturas, para la conservación de preparados anatómicos, como medio desinfectante en la medicina, para la preparación de sustancias medicinales, en la perfumería para la preparación de perfúmes y colonias. Grandes cantidades de alcohol se consumen en las síntesis del éter, cloruro de etilo, ésteres de ácidos orgánicos, cloroformo, yodoformo y otros. Como ya señalamos, el alcohol puede utilizarse también en calidad de combustible para motores.

El alcohol que se destina para objetivos técnicos, se desnaturaliza, o sea, se convierte en impropio para ser bebido, añadiéndole alcohol metílico, formalina y piridina. Este alcohol es venenoso.

Los *alcoholes propílicos*, *butílicos* y *amílicos* se utilizan en forma libre y también en forma de éteres acéticos en calidad de disolventes. Los éteres butílicos de ácidos dibásicos y de los monobásicos superiores, se utilizan como plastificantes. La materia prima para la obtención de estos alcoholes proviene de la industria de elaboración de petróleo.

Alcoholes grasos superiores. A principios del siglo XIX el químico francés Chevreul separó por primera vez el alcohol graso superior $C_{16}H_{33}OH$ de una sustancia semejante a grasa, la que existe en la cabeza del cachalote, y lo nombró *cetílico* (del latín *cetus*, ballena). Esta sustancia exteriormente recuerda una grasa, la temperatura de fusión es 50 °C. En dependencia de la longitud del radical y de la consistencia se diferencian los alcoholes:

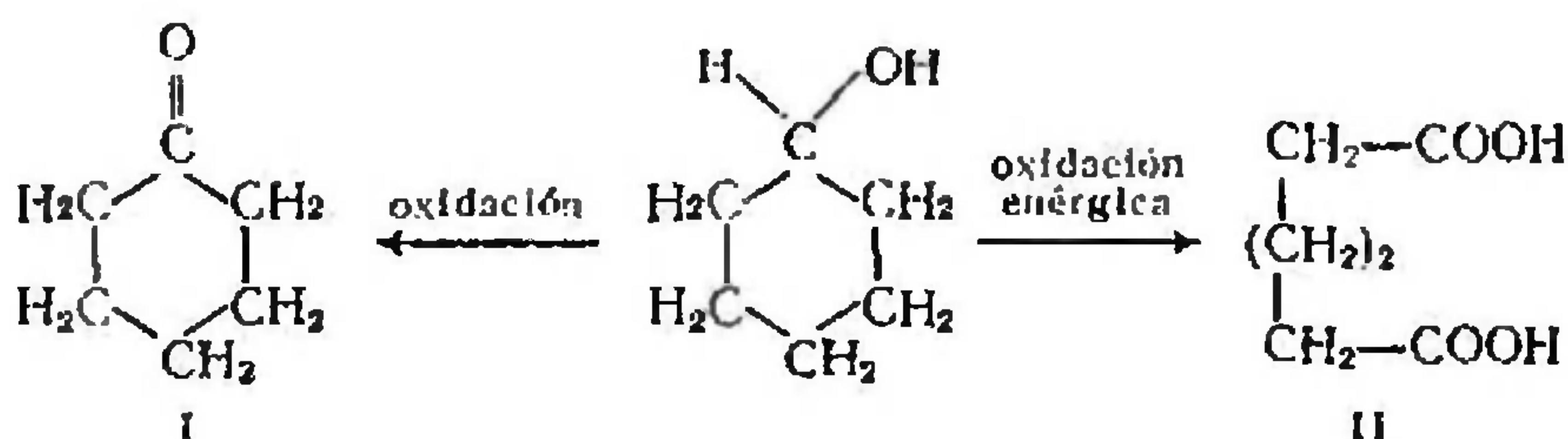
1) C_6—C_{12} son líquidos en forma de sirope, temperaturas de ebullición, de 157 a 263 °C; 2) C_{13}—C_{20} son sustancias ceráseas que recuerdan el sebo solidificado, temperaturas de fusión, de 31 a 66 °C, por sus propiedades se parecen a los hidrocarburos y 3) C_{21}—C_{40} son sustancias sólidas con unas temperaturas de fusión de 69 a 95 °C.

Hasta finales de los años 40 la fuente principal de obtención de los alcoholes grasos superiores siguió siendo la grasa de la ballena. En la actualidad los alcoholes grasos superiores se producen en grandes cantidades sintéticamente. La producción mundial de estos alcoholes representa cerca de 1 millon de toneladas al año. La materia prima para su obtención la suministra la industria de elaboración de petróleo. Uno de los métodos de la síntesis es la reducción de los ácidos grasos superiores, obtenidos mediante la oxidación de la parafina. Los alcoholes grasos superiores secundarios pueden prepararse mediante la oxidación directa de las parafinas normales por el oxígeno, en presencia del ácido bórico. Los alcoholes normales primarios del C_6 al C_{20} se obtienen mediante la polimerización del etileno por el método de Ziegler con la posterior oxidación e hidrólisis (véase § 135).

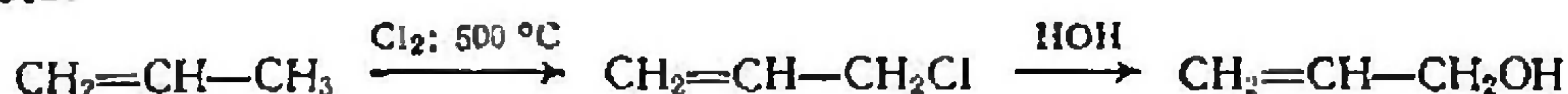
Los alcoholes grasos superiores se emplean en calidad de sustancias surfactivas, antivaporizantes (la protección de los depósitos de agua), agentes espumígenos (flotación de los minerales) y otros. Son buenos disolventes. Los diéteres a base de los alcoholes superiores grasos, son buenos plastificantes, lubrificantes de los motores de aviación que trabajan de —50 hasta +200 °C. Los alcoholes superiores grasos se emplean en grandes cantidades en la obtención de detergentes sintéticos que poseen la ventaja de destruirse completamente al efectuar una limpieza bioquímica de las aguas cloacales y, por eso, no contaminan los depósitos de agua. Sobre la base de los alcoholes grasos superiores se obtienen sales amoniacales cuaternarias, las microadiciones de las cuales al agua la desinfectan (esterilizan), lo que tiene un gran valor en la industria alimenticia para la elaboración de productos de carne, pescado, frutas, viandas, en el lavado de aparatos y otros.

El *ciclohexanol* $C_6H_{11}OH$ a temperatura normal es una sustancia cristalina (punto de fusión, 25,5 °C) con un olor alcanforado característico. En la industria se obtiene mediante la hidrogenación del fenol (§ 72).

Al oxidar el ciclohexano, en dependencia de las condiciones se obtiene la cetona ciclohexanona I o el ácido adípico II que se emplean en la industria para la obtención de las fibras sintéticas de caprón y nylon (véase §§ 85 y 188).



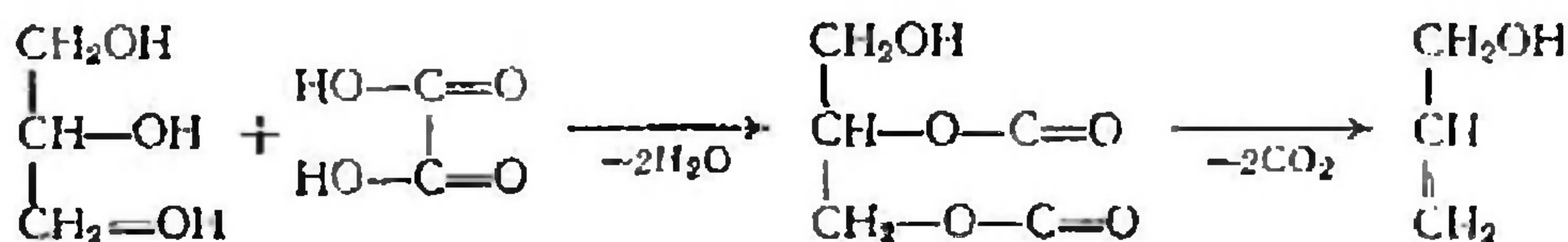
El *alcohol alílico* $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ es un representante de los alcoholes no saturados. Se obtiene en la industria del propileno mediante cloración a altas temperaturas y la posterior hidrólisis:



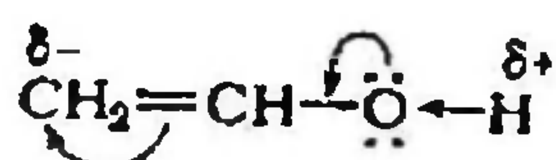
$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2;\ 500\ °C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow{HOH} CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

El alcohol alílico es un producto intermedio en la síntesis de la glicerina (véase § 69).

En los laboratorios, por el contrario, el alcohol alílico se obtiene al calentar la glicerina con el ácido oxálico:

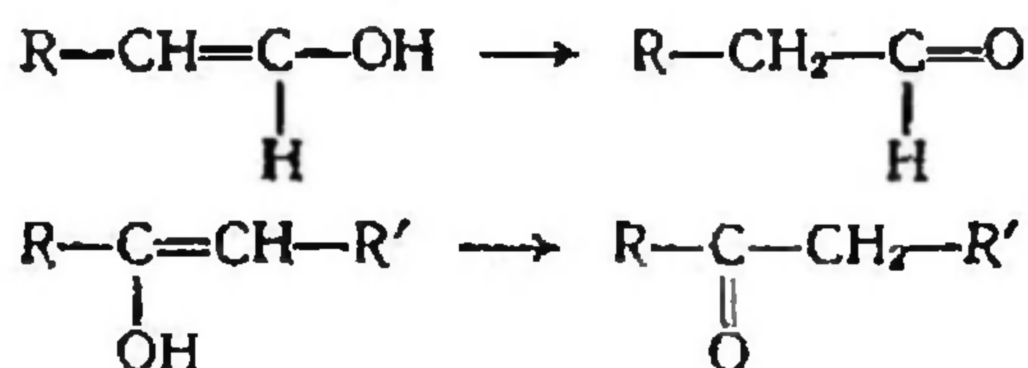


Los alcoholes no saturados del tipo de alcohol vinílico $CH_2{=}CHOH$ que contiene un grupo hidroxilo en el átomo de carbono que está unido con el doble enlace, los así llamados *enoles*, en estado libre son inestables (regla de Eltékov). La inestabilidad del alcohol vinílico está relacionada a que las parejas electrónicas libres de oxígeno entran en conjugación con los electrones π del doble enlace:



El átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, al adquirir una carga positiva elevada, se desprende fácilmente en forma de protón, el cual luego se adiciona al átomo de carbono de los grupos CH_2 que posee un exceso de densidad electrónica.

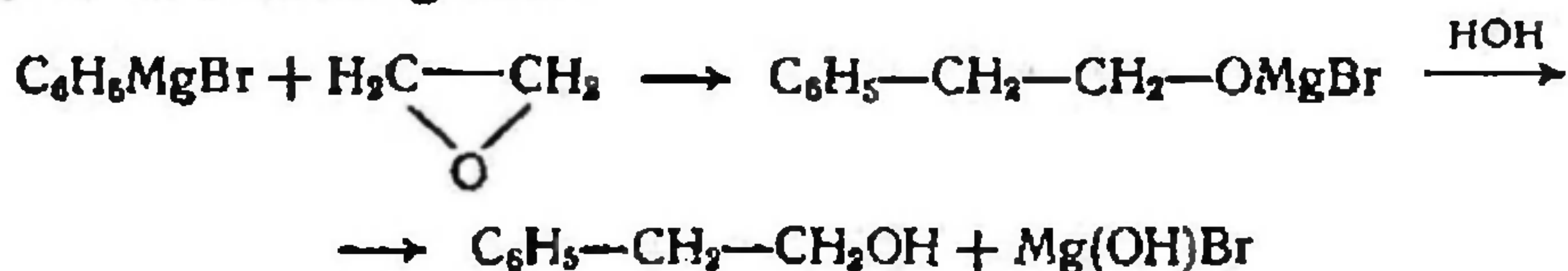
En el momento de la formación, estos alcoholes se isomerizan en compuestos carbonílicos, o sea, en aldehidos y cetonas:



Los éteres y ésteres de estos alcoholes son estables. Se utilizan en la industria. Los éteres se obtienen en la reacción de los alcoholes con el acetileno (véase § 76), y los ésteres, en las reacciones de los ácidos carboxílicos con el acetileno (véase § 108).

El *alcohol bencílico* $C_6H_5{-}CH_2OH$ es el alcohol aromático más simple, en estado libre y en forma de ésteres se encuentra en los aceites volátiles del jazmín y de otras flores. Se utiliza en la perfumería. Es obtenido mediante la hidrólisis del cloruro de bencilo, y también por la reducción del benzaldehido.

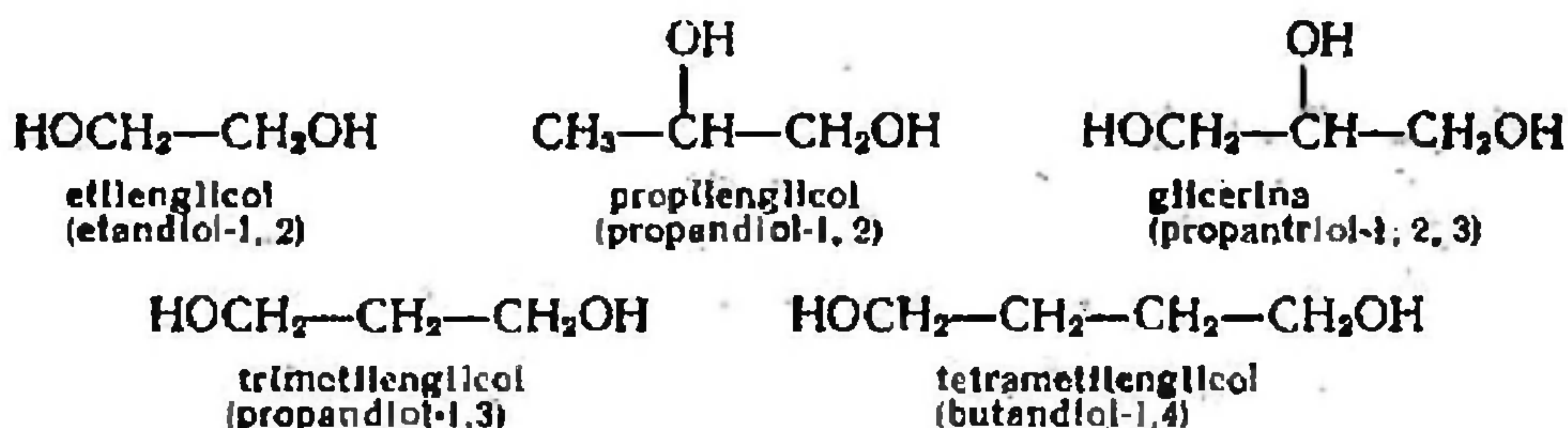
El *alcohol β-feniletílico* $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2OH$ es el componente principal del aceite de rosa. Se utiliza en perfumería. En la industria se sintetiza por la reacción del óxido de etileno con el bromuro de fenilmagnesio:



ALCOHOLES POLIATOMICOS

§ 69. Nomenclatura. Propiedades físicas. Algunos representantes. Los alcoholes diatómicos reciben el nombre de glicoles o dioles, y los triatómicos, el de glicerinas o trioles. Las posiciones de

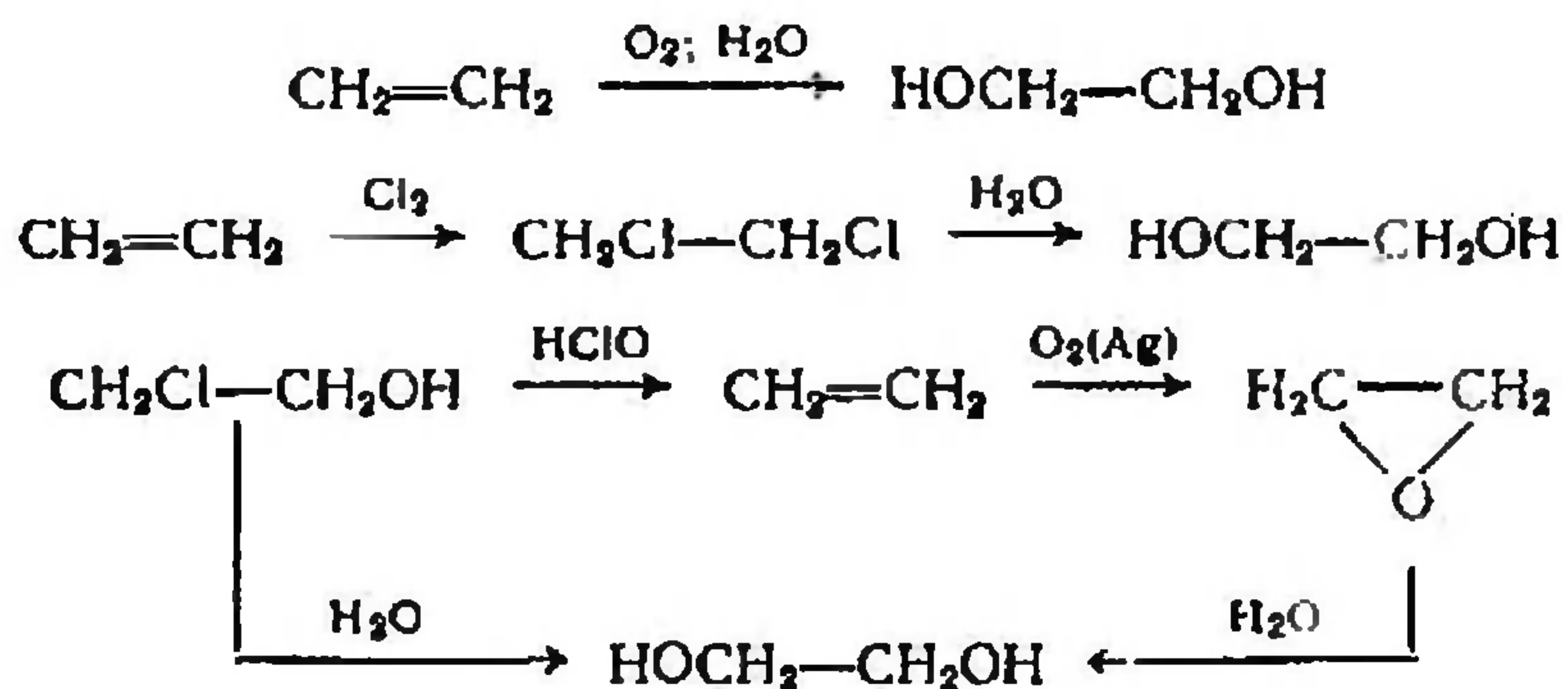
los grupos hidroxilos se indican con cifras:



Los alcoholes poliatómicos se disuelven bien en el agua y mal, en los disolventes orgánicos, tienen altas temperaturas de ebullición (a causa de la asociación molecular).

Los glicoles pueden obtenerse por los mismos métodos que los alcoholes monoatómicos.

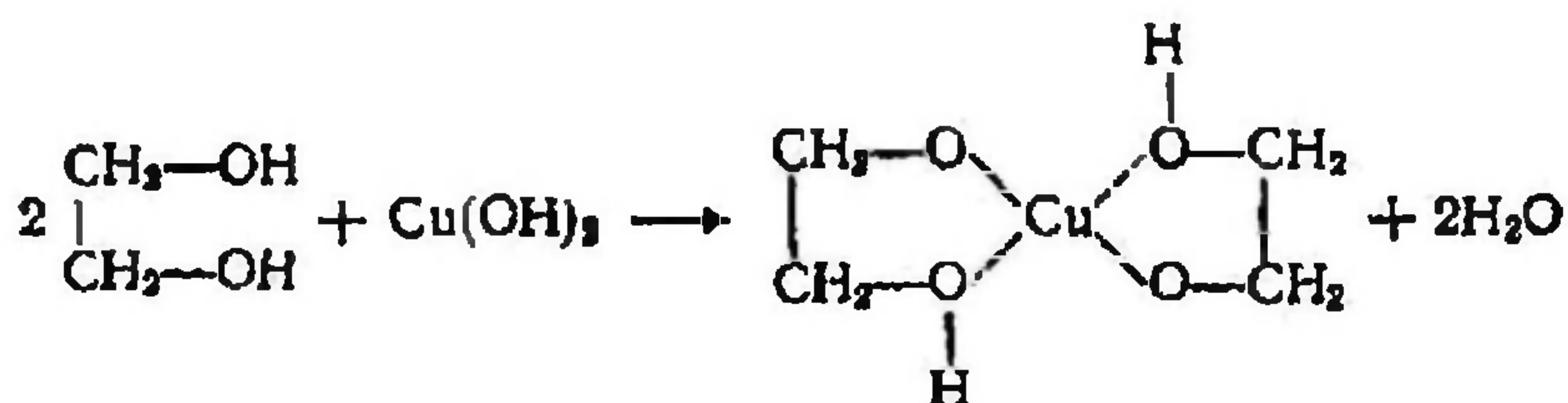
El *etilenglicol* es más importante de los dioles. Es un líquido incoloro, que tiene la temperatura de ebullición de 197 °C y d_4^{20} 1,11, miscible con el agua en todas las proporciones. Se produce en la industria a partir del etileno por diferentes métodos:



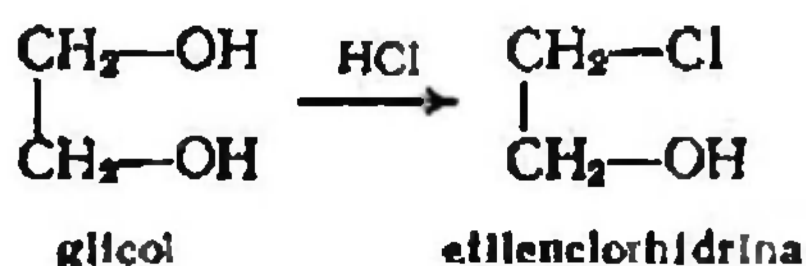
Las propiedades químicas del etilenglicol y de los alcoholes poliatómicos, en general, recuerdan las propiedades de los alcoholes monoatómicos. En dependencia de si participa en la reacción un grupo hidroxilo o ambos, se obtienen dos series de compuestos.

Los glicoles, al igual que los alcoholes monoatómicos, no cambian la coloración de los indicadores, pero el etilenglicol posee un carácter algo más ácido que el alcohol etílico. El aumento del número de grupos hidroxilos, aumenta el carácter ácido. Los *glicolatos* se forman bajo la acción no sólo de los metales alcalinos, sino también de los hidróxidos de metales pesados. Por ejemplo, en la reacción del etilenglicol con un precipitado fresco de hidróxido de cobre se obtiene el glicolato de cobre (de color azul). La razón de la fácil formación de los glicolatos de los metales pesados reside no sólo en la elevada acidez del etilenglicol, sino tam-

bién en la alta estabilidad de estos glicolatos que poseen el carácter de compuestos quelatos.



Los grupos hidroxilos en el etilenglicol pueden sustituirse por halógenos. Al actuar el cloruro o el bromuro de hidrógeno, se sustituye un grupo hidroxilo y se obtiene el halogenuro de hidrina:



El segundo hidroxilo, bajo la acción del PCl_5 o $SOCl_2$, se sustituye mucho más difícilmente.

El etilenglicol forma éteres y ésteres. Algunos de éstos han hallado utilización en la industria, por ejemplo, el metilcelosolve $CH_3OCH_2CH_2OH$ es un líquido con la temperatura de ebullición de 125 °C, que se utiliza como disolvente.

La solución acuosa al 50% de etilenglicol, se utiliza en calidad de líquido no congelante (anticongelante), para el enfriamiento de los motores de automóviles (temperatura de congelación, —34 °C).

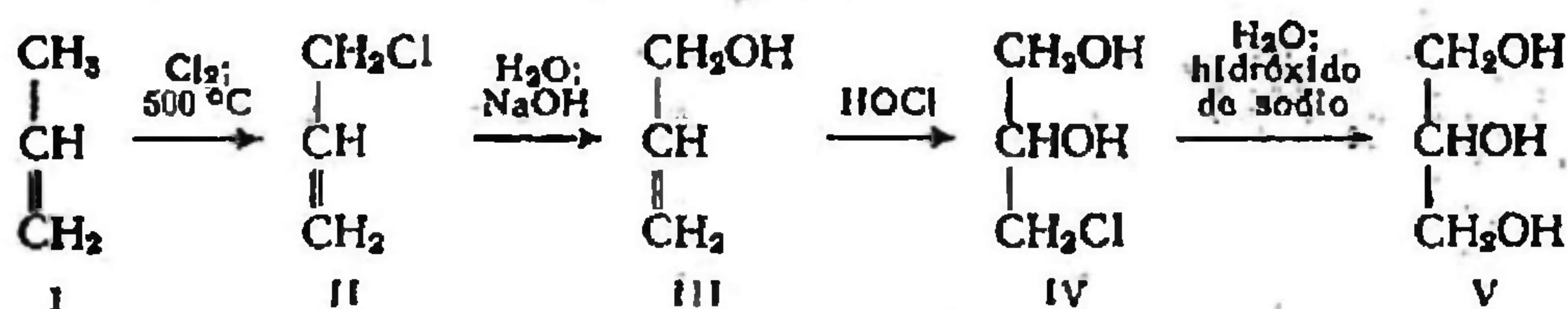
La *glicerina* (*propantriol*-1,2,3) es un representante más importante de los alcoholes poliatómicos. En condiciones normales, es un líquido viscoso higroscópico, de sabor dulce (punto de fusión, 17 °C; punto de ebullición, 290 °C; d_4^{20} 1,26). Es miscible con el agua en todas las proporciones.

La glicerina entra en la composición de las grasas y otras sustancias, que forman los tejidos animales.

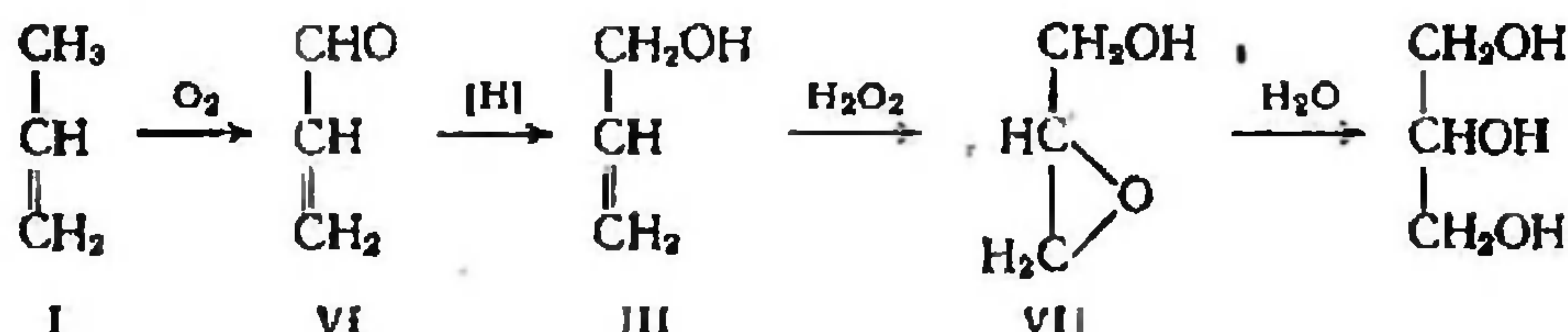
El método más antiguo de producción de la glicerina en la industria es la hidrólisis de las grasas y de los aceites (véase § 111). En el método industrial más nuevo e importante de materia prima sirve el propileno que es un producto de la refinación del petróleo. Los métodos de transformación del propileno en glicerina son diversos.

En la cloración térmica del propileno I se obtiene el cloruro de alilo II, el cual mediante la hidrólisis forma el alcohol alílico III. El alcohol alílico, bajo la acción del ácido hipocloroso

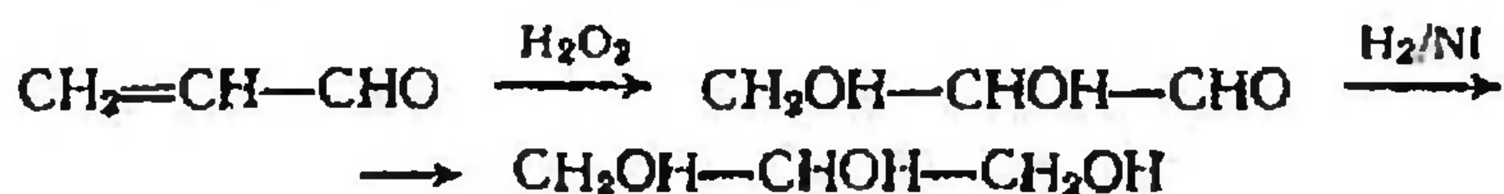
(Cl_2+H_2O), se convierte en 3-cloropropandiol-1,2 IV, y este último al hidrolizarse forma la glicerina V:



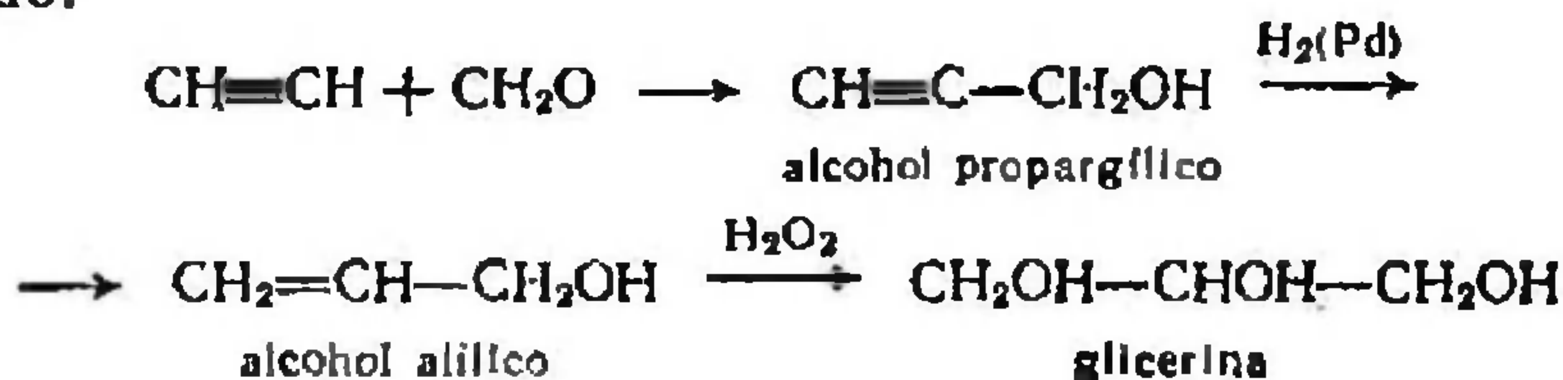
El método de mayores perspectivas es la oxidación del propileno por el oxígeno del aire (catalizador Cu, 370 °C) hasta la acroleína VI, de cuya reducción se obtiene el alcohol alílico III. Bajo la acción del peróxido de hidrógeno, el alcohol alílico III se transforma en alcohol glicinico VII (*glicidol*), y el último se hidroliza en glicerina:



Al actuar el peróxido de hidrógeno directamente sobre la acroleína, se obtiene el aldehído glicérico y éste, mediante la hidrogenación catalítica, se convierte en glicerina:

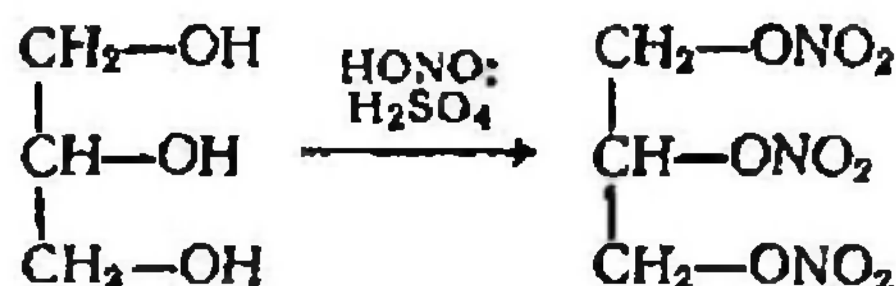


La glicerina puede obtenerse a partir del acetileno y el formaldehído:



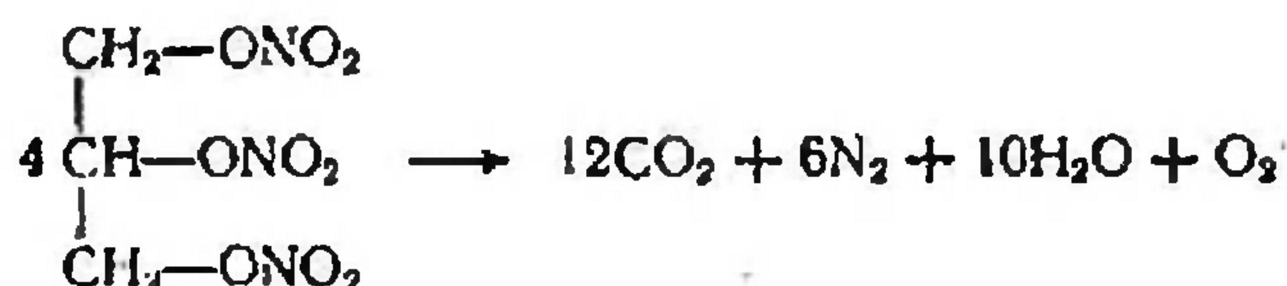
La obtención de la glicerina por medio de la hidrólisis de las grasas alimenticias, paulatinamente va perdiendo su importancia.

Por las propiedades, la glicerina se asemeja al etilenglicol: con los hidróxidos de metales pesados forma fácilmente los *gliceratos*; los grupos hidroxilos se intercambian con los halógenos; y forma éteres y ésteres. El éster de la glicerina y el ácido nítrico, que es el trinitrato de glicerilo, impropiamente "nitroglicerina".



A temperatura normal es un líquido (punto de fusión, 13 °C; d_4^{20} 1,6 g/cm^3) sensible a los golpes y muy explosivo.

La descomposición de la nitroglicerina es una reacción muy exotérmica (3000 °C) en que se desprenden gran cantidad de gases:



Para elevar la estabilidad de la nitroglicerina y garantizar la seguridad en su manipulación, con ésta se impregna una masa porosa (tierra de infusorios, aserrín y otros) y se prepara la *dinamita*. Las dinamitas se emplean en la minería y en el arte militar.

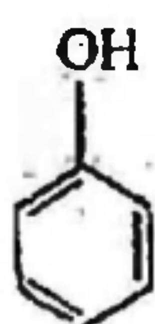
En la condensación de la glicerina y el ácido ftálico dibásico, se forman compuestos de alto peso molecular, — las resinas gliceroftálicas (véase § 190).

Gracias a su higroscopicidad, la glicerina se utiliza en calidad de medio humectante en la fabricación de preparados farmacéuticos y cosméticos y también en la industria de curtidos y en la textil. En la industria alimenticia se utiliza para endulzar los licores, etc.

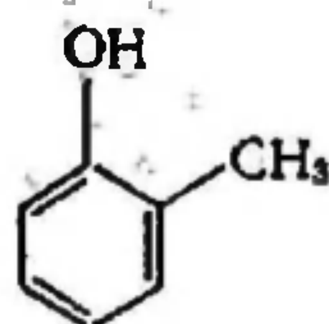
FENOLES Y NAFTOLES

§ 70. Fenoles. Isomería. Propiedades físicas. Los *fenoles* son compuestos aromáticos, que contienen hidroxilos y en cuyas moléculas el hidroxilo está unido directamente al átomo de carbono del núcleo bencénico (a diferencia de los alcoholes aromáticos). La fórmula general de fenoles es Ar—OH, donde Ar es el radical aromático.

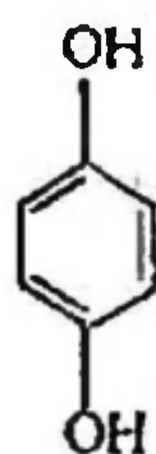
Por el número de grupos hidroxilos, se distinguen los fenoles mono-, di- y poliatómicos:



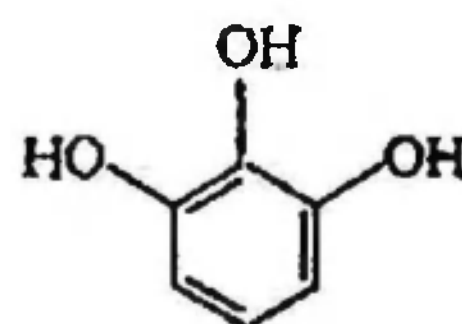
fenol (hidroxibenceno)



o-cresol (2-hidroxitolueno)



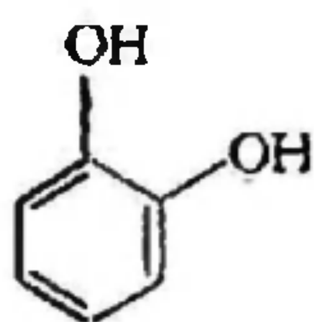
hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno)



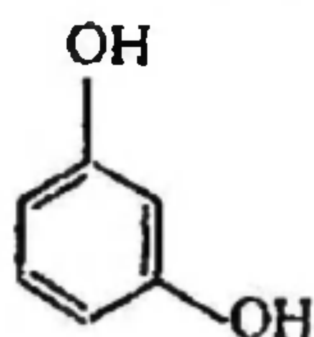
pirogalol (1, 2, 3-trihidroxibenceno)

La *isomería de los fenoles* está condicionada por la posición del hidroxilo. Para los fenoles diatómicos, como para otros compuestos aromáticos disustituidos, son conocidos tres isómeros:

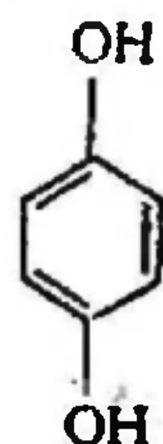
orto, *meta* y *para*, que tienen los siguientes nombres triviales:



orto-isómero
pirocatequina
(1,2-dihidroxibenceno)
punto de fusión, 105 °C



meta-isómero
resorcina
(1,3-dihidroxibenceno)
punto de fusión, 110 °C



para-isómero
hidroquinona
(1,4-dihidroxibenceno),
punto de fusión, 171 °C

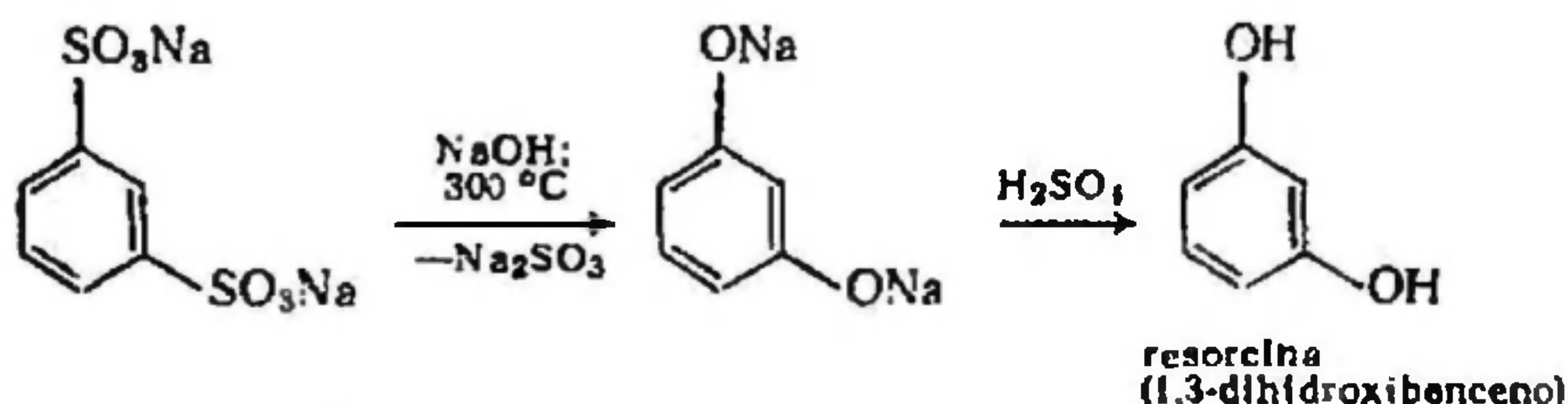
Propiedades físicas. Los fenoles son sustancias cristalinas o líquidas de alta temperatura de ebullición, que poseen un olor fuerte característico. La densidad de los fenoles se aproxima a la unidad. La mayor acidez del hidrógeno hidroxílico en comparación con el de los alcoholes se refleja en las propiedades físicas de los fenoles. Ellos forman enlaces de hidrógeno más estables, tienen las temperaturas de ebullición más altas, mayor solubilidad en el agua en comparación con los alcoholes cíclicos correspondientes. Por ejemplo:

	Fenol	Ciclohexanol
Punto de fusión, °C	41	25,5
Punto de ebullición, °C	181	161
Solubilidad en el agua a 20 °C, g/100 g	9,0	3,6

§ 71. Métodos industriales de obtención de los fenoles. Grandes cantidades de fenol y de cresoles (metilfenoles), están contenidos en el aceite medio del alquitrán de hulla y en la brea del alquitrán vegetal. Se extraen, en forma de fenolatos, de las resinas tratándolas con una solución de soda cáustica y luego se precipitan mediante ácidos (véase § 72).

En los métodos sintéticos para la obtención del propio fenol, de la materia prima inicial sirve generalmente el benceno o el cumeno.

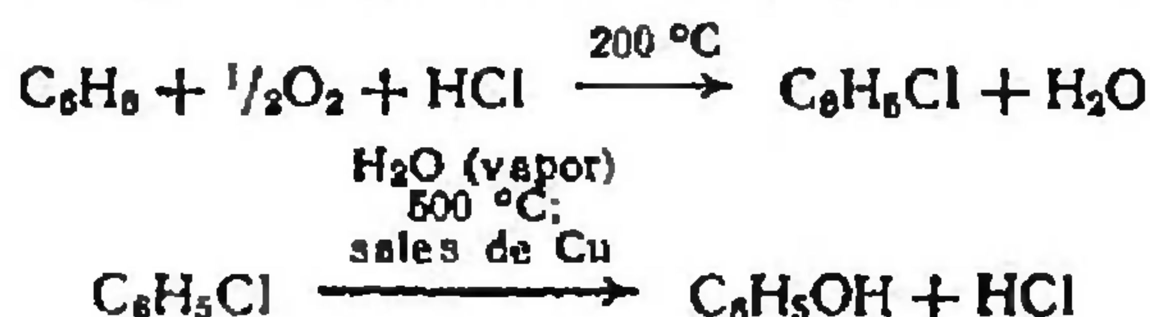
Uno de los métodos más antiguos de obtención de los fenoles, consiste en la fusión de las sales sódicas de los ácidos bencenosulfónicos con álcalis. Los fenolatos que se forman se descomponen por medio de los ácidos minerales. En la actualidad este método se utiliza principalmente para la obtención de fenoles poliatómicos:



resorcina
(1,3-dihidroxibenceno)

Los métodos industriales más importantes para la obtención del más simple de los fenoles, son el método de Raschig y el método de la peroxidación de cumeno.

Por el *método de Raschig* se realiza la cloración oxidante del benceno por la acción del cloruro de hidrógeno y el aire, y luego, sin separar el clorobenceno formado, se efectúa la hidrólisis de éste con vapor de agua en presencia de sales de cobre:

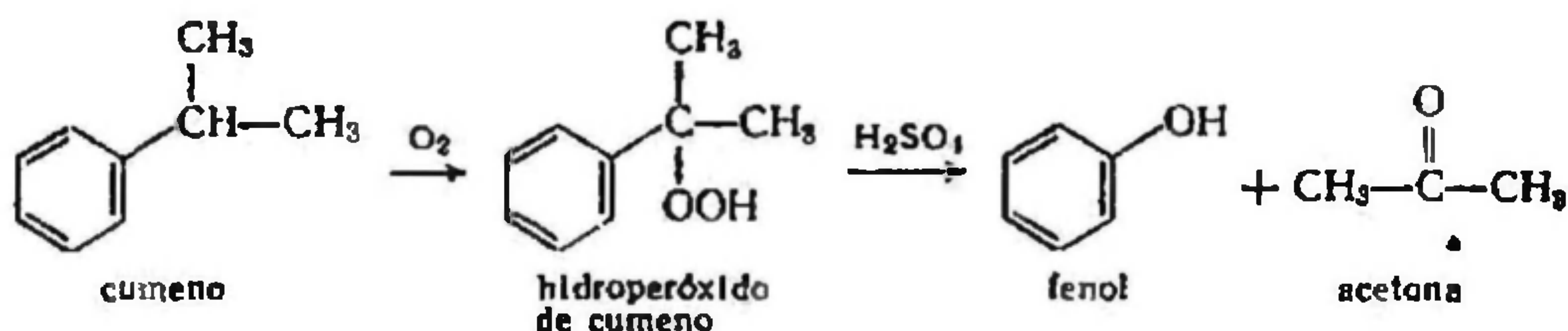


$$C_6H_6 + {}^1/_2O_2 + HCl \xrightarrow{200\ ^\circ C} C_6H_5Cl + H_2O$$

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[\text{sales de Cu}]{H_2O\ (\text{vapor})\ 500\ ^\circ C;} C_6H_5OH + HCl$$

Este método es ventajoso, ya que en él no se necesita emplear álcalis y, además, el cloruro de hidrógeno continuamente se regenera.

En el *método de la peroxidación de cumeno* actúa como sustancia inicial el cumeno (isopropilbenceno) $C_6H_5CH(CH_3)_2$, que se obtiene mediante la alquilación del benceno por el propileno (véase § 46). Este método es ventajoso económicamente, ya que junto con el fenol se obtiene también otro producto importante, la acetona. La oxidación se efectúa con el oxígeno del aire, y el hidroperóxido de cumeno obtenido se descompone bajo la acción del ácido sulfúrico:



cumeno — hidroperóxido de cumeno — fenol — acetona

Este método fue asimilado por primera vez en la URSS en el año 1949. En los laboratorios el fenol puede obtenerse mediante la hidrólisis de las sales de diazonio (véase § 130).

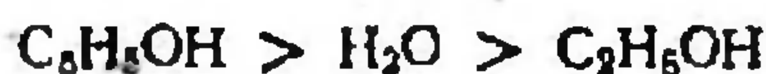
§ 72. Propiedades químicas de los fenoles. Por su estructura los fenoles son similares a los alcoholes. Sin embargo, el grupo hidroxilo y el núcleo bencénico, unido a él directamente, ejercen una gran influencia mutua, lo que condiciona que los fenoles tengan propiedades específicas que lo diferencian de los alcoholes aromáticos.

Para caracterizar las propiedades principales de los fenoles, estudiaremos por separado las reacciones del hidroxilo fenólico y del núcleo bencénico.

Para el *hidroxilo fenólico* son características las reacciones siguientes.

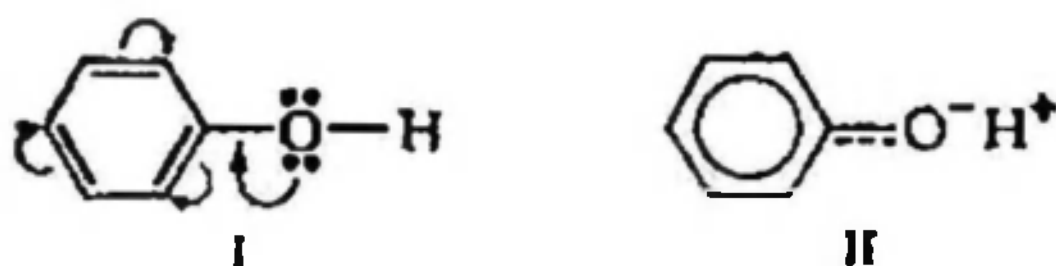
1. *Propiedades ácidas. Formación de los fenolatos.* Los fenoles, al igual que los alcoholes, no cambian la coloración de los

indicadores, al igual que los alcoholes, no cambian la coloración de los indicadores, pero las propiedades ácidas están manifestadas, aunque débilmente, pero con más fuerza, que en los alcoholes y en el agua:



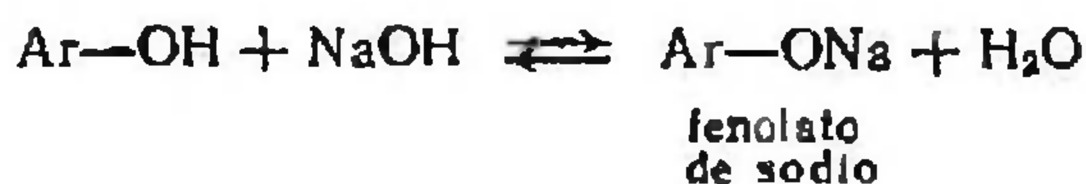
$$C_6H_5OH > H_2O > C_2H_5OH$$

El carácter ácido más fuerte de los fenoles, en comparación con los alcoholes, se explica por la influencia del núcleo bencénico. La pareja de electrones no compartidos del átomo de oxígeno entra en conjugación con los electrones π del núcleo bencénico (I). Como resultado, la densidad electrónica del átomo de oxígeno, se traslada parcialmente hacia el enlace hidrógeno-carbono, aumentando de esta manera la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para* del núcleo bencénico. La pareja electrónica del enlace oxígeno-hidrógeno es atraída hacia el átomo de oxígeno, así haciendo capaz la creación de una mayor carga positiva en el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, y por consiguiente, el desprendimiento de este hidrógeno en forma de protón (II):



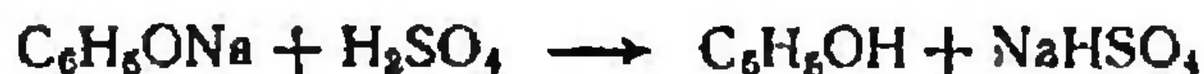
A diferencia de los alcoholes, los fenoles reaccionan con las soluciones alcalinas acuosas formando los *fenolatos* (por esto el fenol más sencillo fue nombrado "ácido carbólico", Runge, 1834).

Los fenolatos, al igual que las sales de ácidos débiles y de bases fuertes, se hidrolizan fácilmente, sus soluciones acuosas tienen una reacción alcalina fuerte:



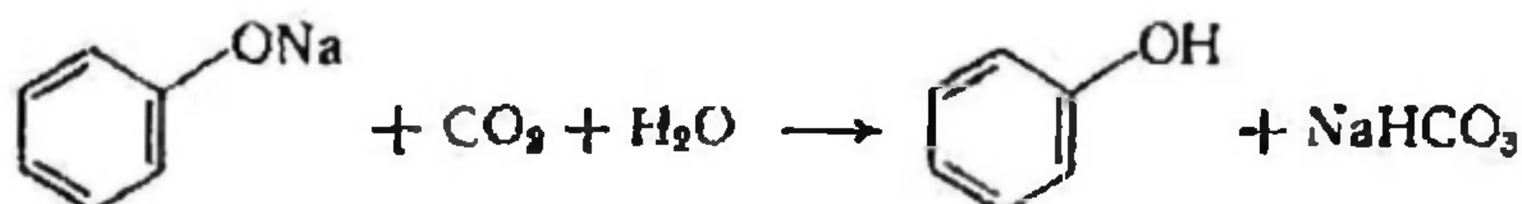
$$Ar{-}OH + NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{fenolato de sodio}}{Ar{-}ONa} + H_2O$$

Bajo la acción de ácidos fuertes la reacción de hidrólisis transcurre irreversiblemente:



$$C_6H_5ONa + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5OH + NaHSO_4$$

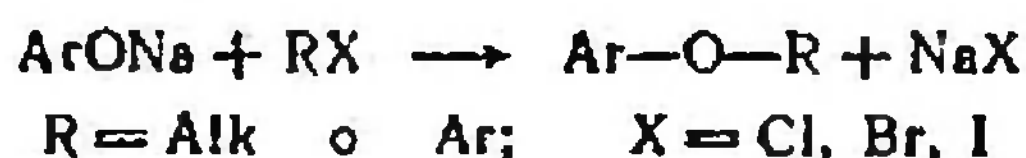
En comparación con los ácidos, las propiedades ácidas del fenol están manifestadas muy débilmente. Así, el fenol es mucho más débil que el ácido carbónico (aproximadamente 3000 veces); por lo tanto, los fenoles son insolubles en las soluciones acuosas de los carbonatos de metales alcalinos y no descomponen las sales del ácido carbónico. Por el contrario, al actuar el ácido carbónico sobre los fenolatos, se obtiene el fenol en forma libre:



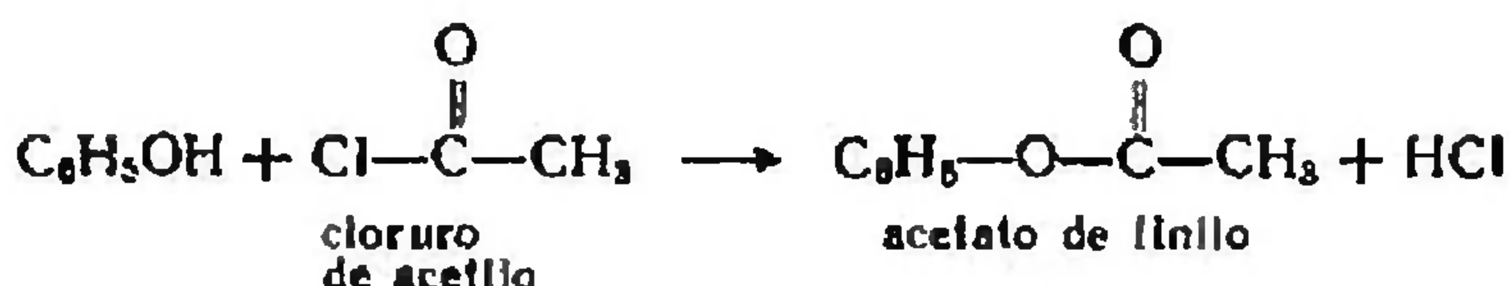
El ion fenolato $C_6H_5O^-$ es una base más débil que el ion alcoholato, ya que en él la carga iónica se distribuye por todo el sistema conjugado.

Las propiedades ácidas del fenol se intensifican bajo la influencia de grupos aceptores de electrones, que están unidos al núcleo, por ejemplo, los grupos nitros, halógenos y otros (véase § 121).

2. *Formación de los éteres.* Los éteres de los fenoles se forman análogamente a los éteres de los alcoholes. Los éteres aromáticos puros se obtienen mediante las reacciones de los fenolatos con los halogenuros de arilos en presencia de un catalizador que activa el halógeno en el núcleo:

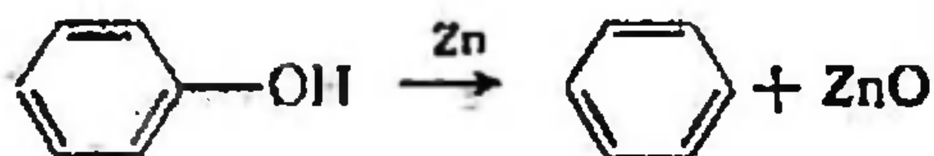


3. *Formación de los ésteres.* A diferencia de los alcoholes, los fenoles no forman ésteres bajo la acción directa de los ácidos. Por lo común éstos se obtienen al actuar los cloruros o anhídridos de ácidos sobre los fenoles:



4. *Intercambio de un hidroxilo por un halógeno.* Esta reacción con los fenoles se realiza con mayor dificultad, que con los alcoholes, ya que el enlace carbono-oxígeno en los fenoles es más estable. Los ácidos halogenhídricos no reaccionan con los fenoles. Al actuar el PCl_5, se forma el clorobenceno con rendimiento pequeño. El proceso se complica por las reacciones laterales.

5. *Reducción.* En la destilación de los fenoles con polvo de cinc el grupo hidroxilo se reduce, formándose el hidrocarburo correspondiente:

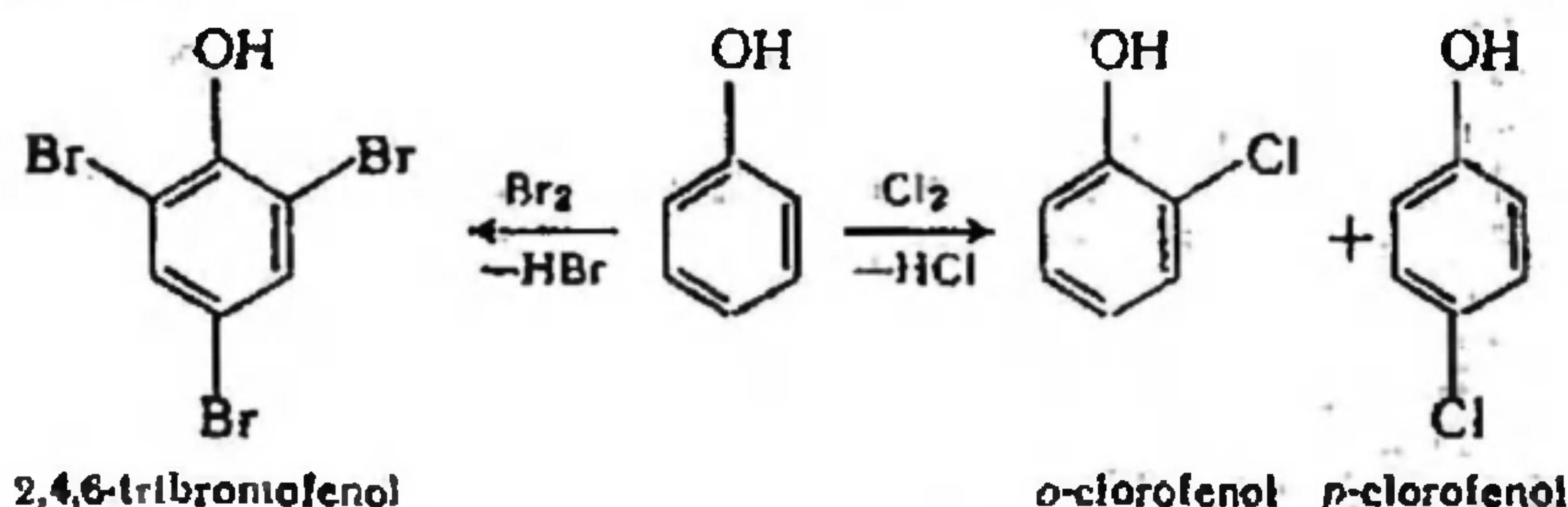


Reacciones del núcleo *bencénico*:

1. *Reacción de sustitución electrofílica.* El grupo hidroxilo pertenece al número de los orientantes *orto* y *para* más fuertes (§ 47). La reacción de sustitución electrofílica del hidrógeno en el núcleo bencénico para los fenoles, transcurre mucho más fácilmente y hasta en condiciones más suaves que para el benceno.

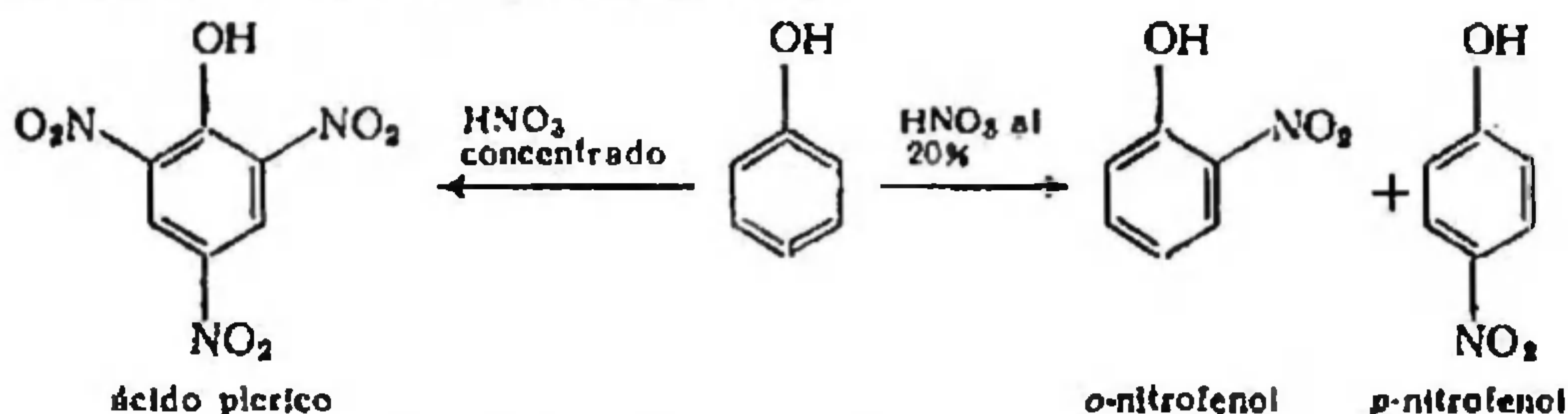
Así, en la halogenación de los fenoles al actuar el agua de bromo, ocurre una sustitución de los tres átomos de hidrógeno en el núcleo por el bromo, formándose el tribromofenol que se deposita en forma de un precipitado blanco (reacción cuantitativa

de los fenoles), al actuar el cloro sobre los fenoles, se forman *o* y *p*-clorofenoles:



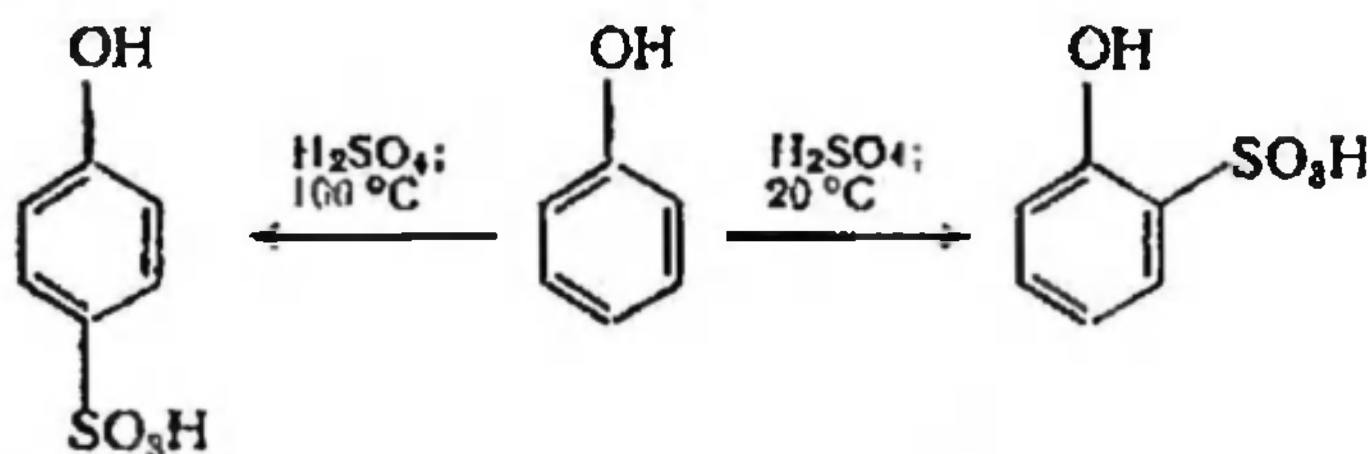
2,4,6-tribromofenol o-clorofenol p-clorofenol

La *nitración* del fenol ocurre en condiciones más suaves que la nitración del benceno. Al actuar el ácido nítrico diluido a temperatura ambiente, se forma una mezcla de *o*- y *p*-nitrofenoles; el producto final de la nitración es el 2,4,6-trinitrofenol, llamado también *ácido pícrico* (véase § 121):

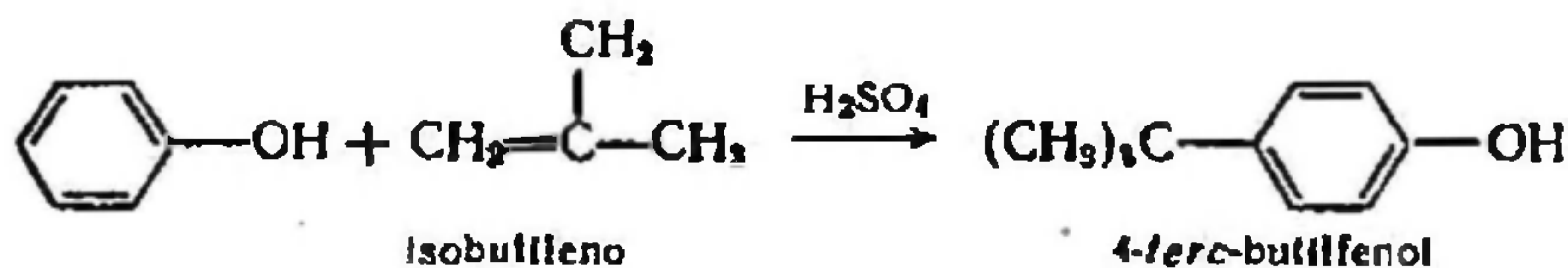


ácido pícrico o-nitrofenol p-nitrofenol

La *sulfonación* del fenol a temperatura ambiente produce el ácido *o*-fenolsulfónico, y a una temperatura más alta, el ácido *p*-fenolsulfónico:



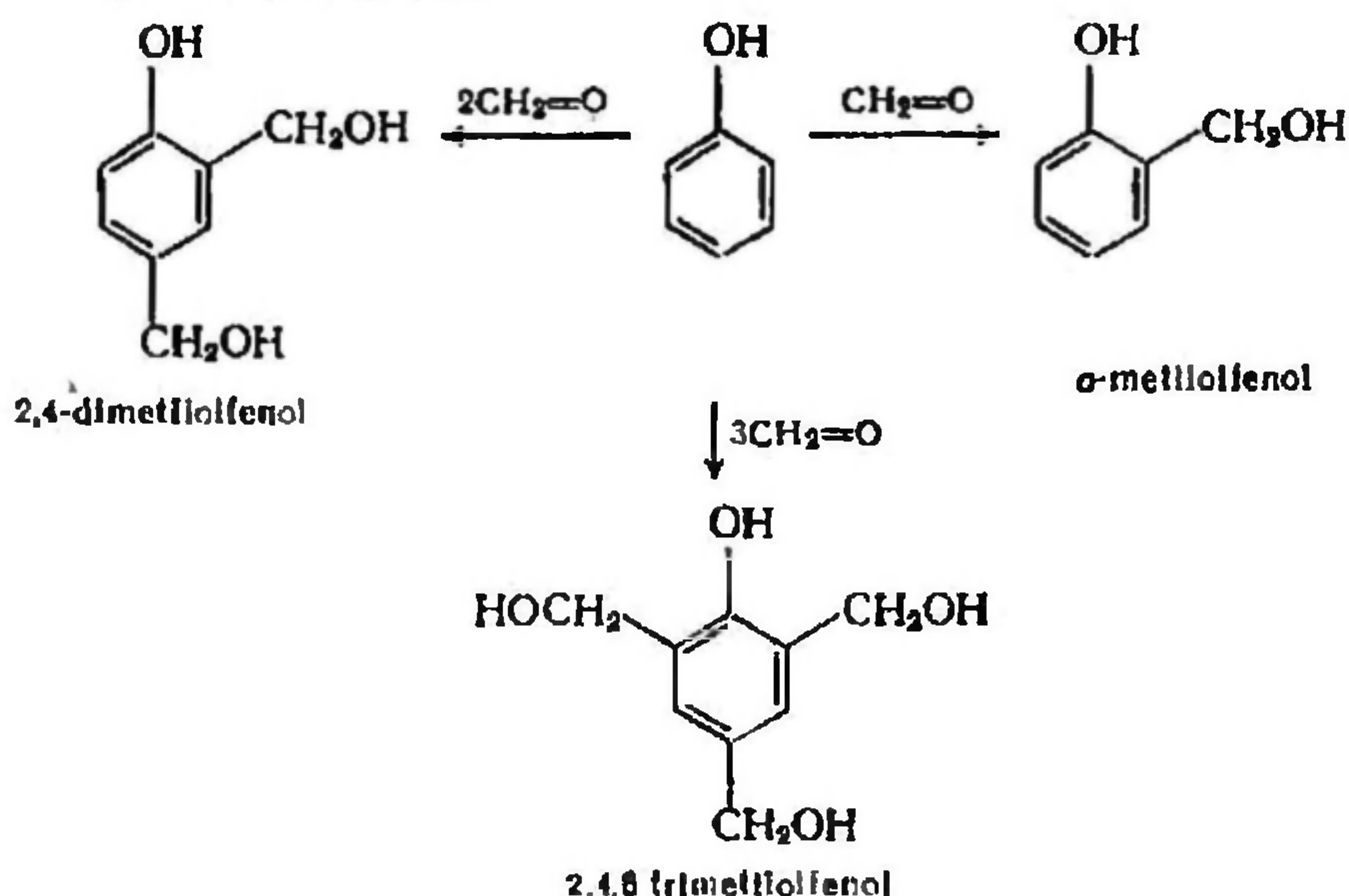
La *alquilación* por el método de Friedel — Crafts, al igual que con ayuda de los alquenos y alcoholes en presencia del cloruro de aluminio, ácido sulfúrico y de otras sustancias pueden producir, en dependencia de las condiciones, isómeros *para* y *orto*. Por ejemplo, en presencia del ácido sulfúrico se obtiene el isómero *para*:



isobutileno 4-*terc*-butilfenol

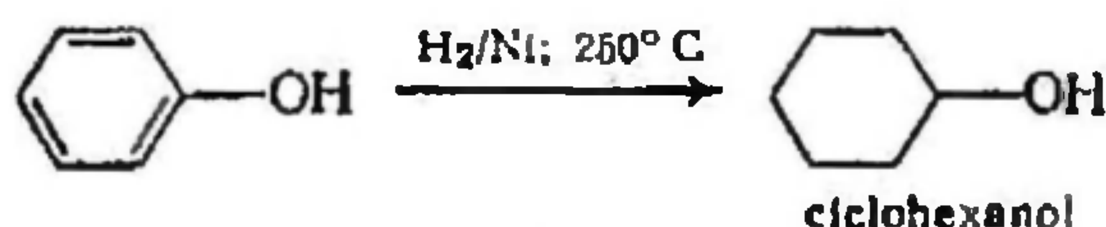
2. Las *reacciones de condensación* con los aldehídos pueden transcurrir tanto en medio ácido como en el alcalino a cuenta de los hidrógenos que se encuentran en las posiciones *orto* y *para*.

Una de las reacciones más importantes en la práctica es la condensación del fenol con el formaldehído, donde se forman al principio los fenilcarbinoles:



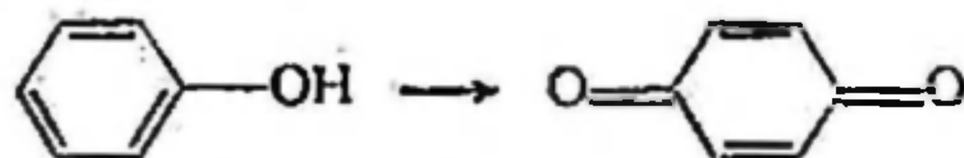
Al continuar la condensación, los fenilcarbinoles forman compuestos de alto peso molecular, que son las resinas de fenol-formaldehído.

3. *Hidrogenación.* Los fenoles se hidrogenizan bien en presencia de un catalizador de níquel, formando los correspondientes ciclohexanoles:



Esta reacción es de gran valor industrial (véase § 68).

4. *Oxidación de los fenoles.* La presencia de grupos hidroxilos, unidos al núcleo en los fenoles, cambia bruscamente la relación del núcleo aromático hacia los oxidantes. Los fenoles se oxidan fácilmente, además, se forma una mezcla de diferentes productos de la oxidación. Al actuar sobre el fenol el ácido crómico, puede obtenerse la p-benzoquinona:



El fenol da con el cloruro férrico una coloración violeta, los cresoles $CH_3C_6H_4OH$, una coloración azul y los fenoles poliatómicos dan coloraciones diferentes. Esta reacción se utiliza para detectar cuantitativamente los fenoles.

§ 73. Algunos representantes de los fenoles. El *fenol* (*ácido carbólico*) C_6H_5OH es una sustancia cristalina con olor específico. En el aire se oxida, primeramente toma una coloración rosada y

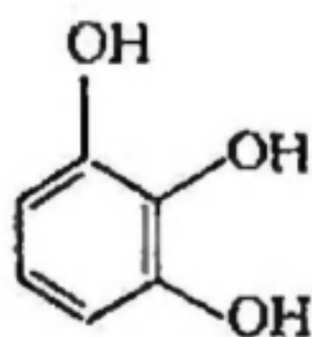
luego oscurece, los cristales se funden a consecuencia de la higroscopicidad. Se disuelve poco en el agua fría y mucho, en la caliente. Es miscible en todas las proporciones con el alcohol, el éter y el benceno. Posee fuertes propiedades antisépticas. La solución acuosa de éste se emplea como desinfectante. Es tóxico, produce quemaduras en la piel.

El fenol es uno de los semiproductos más importantes de la industria de la síntesis orgánica moderna, se utiliza para la obtención de resinas de fenol-formaldehído, del ciclohexanol y de las fibras sintéticas (caprón, nylon), en la síntesis de los colorantes, sustancias medicinales, ácido salicílico, herbicidas y otros.

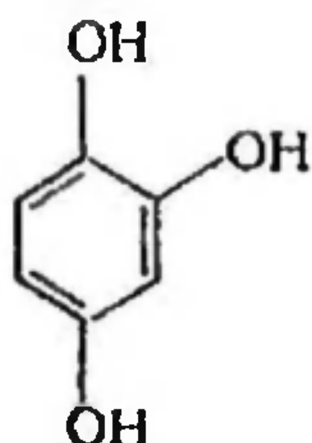
Los *cresoles* (*o-*, *m-*, *p-metilfenoles*) $CH_3C_6H_4OH$ se obtienen del alquitrán de hulla en forma de una mezcla que lleva el nombre de "cresol crudo". Estos se emplean para la obtención de resinas sintéticas y en la síntesis de los colorantes. Las emulsiones acuosas de los cresoles con una solución jabonosa (*lisol* y *creolina*) son antisépticos que se emplean en la veterinaria.

Los fenoles di- y triatómicos (*dihidroxi-* y *trihidroxibencenos*), son sustancias cristalinas, se disuelven en el agua mejor que los fenoles monoatómicos y dan coloración con el cloruro férrico.

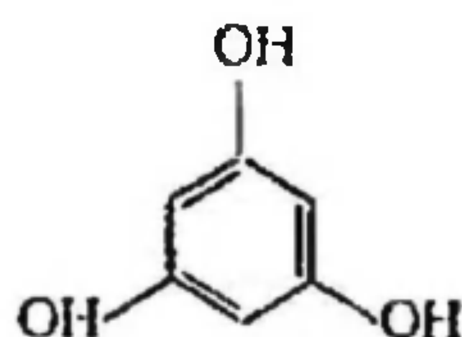
Debajo mostramos los representantes de los trihidroxibencenos (dihidroxibencenos véase § 70):



pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno) punto de fusión 133° C

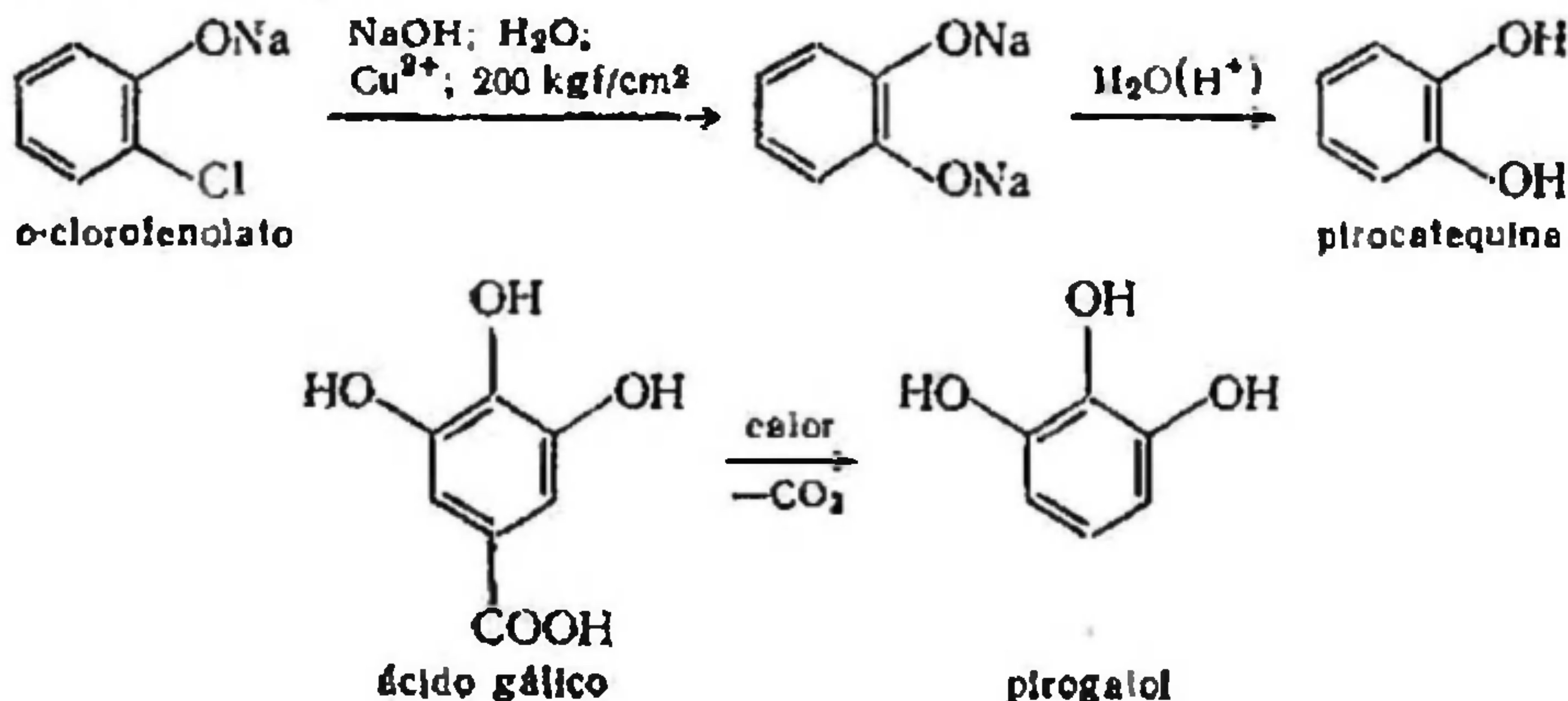


oxihidroquina (1,2,4-trihidroxibenceno) punto de fusión 140 °C



floroglucina (1,3,5-trihidroxibenceno) punto de fusión 219 °C

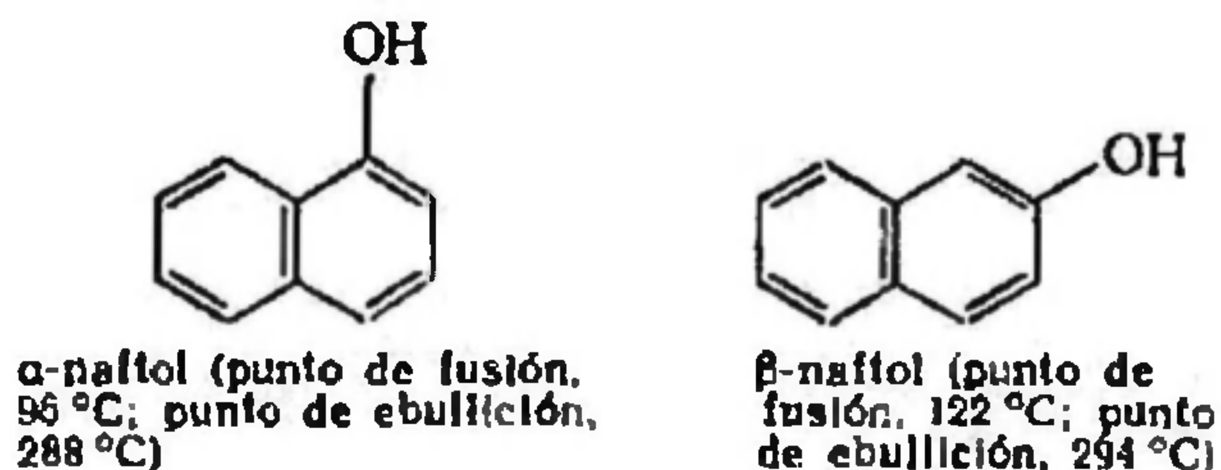
En la industria los fenoles di- y triatómicos se obtienen por el método, antes descrito, de la fusión alcalina de las sales de sodio de los ácidos sulfónicos y también por unos métodos especiales, por ejemplo:



Los derivados de los fenoles poliatómicos están difundidos en la Naturaleza como sustancias colorantes de las plantas y como sustancias tónicas. Los fenoles poliatómicos se utilizan para la síntesis de los colorantes, sustancias medicinales, para la obtención de los polímeros, etc.

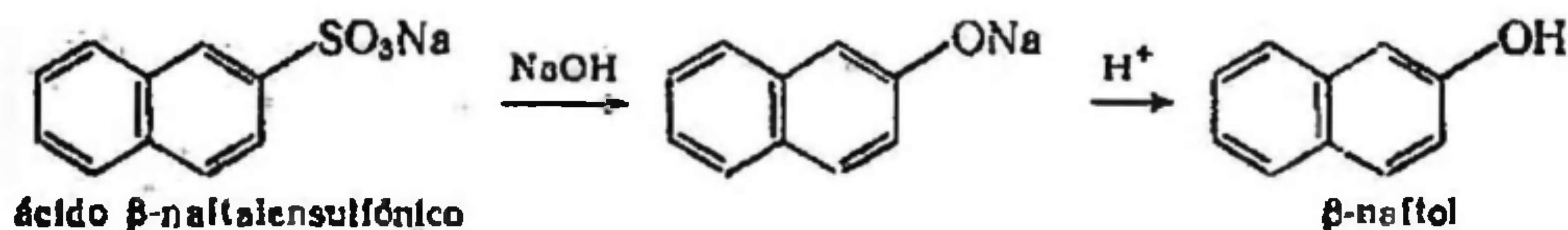
El aumento del número de los grupos hidroxilos en el núcleo eleva su actividad en las reacciones de sustitución electrofílica. La existencia de algunos grupos hidroxilos en el núcleo, en particular, en las posiciones *orto* y *para* una en relación a otras, provocan una especial sensibilidad hacia la acción de los oxidantes. Tales fenoles se oxidan con extraordinaria facilidad y son buenos reductores. Particularmente se deben señalar las propiedades reductoras fuertes de la hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno) y del pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno), los cuales se utilizan en calidad de reveladores en la fotografía. La hidroquinona se emplea también como antioxidante, o sea, sustancia que previene el proceso de oxidación. Muchos alquilfenoles sirven de inhibidores de la polimerización en la conservación de los monómeros, etc. El pirogalol en una solución alcalina absorbe el oxígeno molécular (del aire o de otras mezclas gaseosas), lo que se utiliza en el análisis de las mezclas gaseosas para la determinación cuantitativa del oxígeno.

§ **74. Naftoles.** De los hidroxiderivados del naftaleno presentan interés los α- y β-naftoles:



Ellos poseen propiedades de los fenoles, se disuelven en los álcalis y dan coloración con el cloruro férrico (α-naftol, una coloración violeta; y β-naftol, una coloración verde).

En la industria se obtienen mediante la fusión alcalina de las sales sódicas de los correspondientes ácidos naftalensulfónicos:

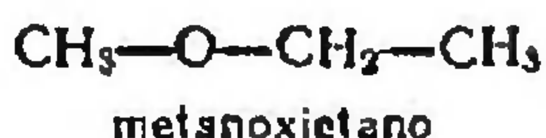


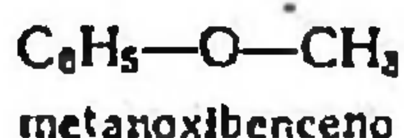
Los naftoles y sus derivados, en particular los derivados sulfónicos, se emplean ampliamente en la producción de colorantes azoicos.

§ 75. **Nomenclatura. Isomería. Propiedades físicas.** Los *éteres* son compuestos en cuyas moléculas hay dos radicales hidrocarbúricos unidos al átomo de oxígeno: R—O—R′.

Los radicales pueden ser iguales y diferentes (si los radicales son diferentes, entonces los éteres reciben el nombre de mixtos), con cadenas abiertas, cíclicas y aromáticas.

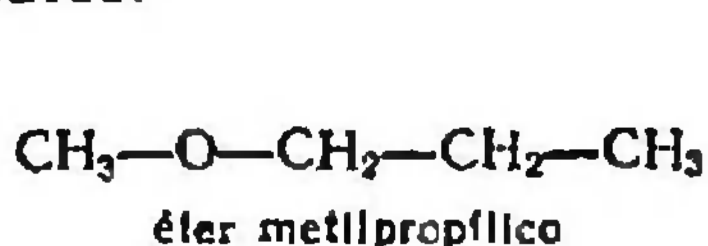
Los *nombres* de los éteres generalmente se forman de los nombres de los radicales. Así, $CH_3—O—C_2H_5$ es el éter metiletílico, y el $CH_2=CH—O—C_2H_5$, éter viniletílico. Si los radicales son iguales, entonces delante del nombre se pone el prefijo **di**, por ejemplo, $C_6H_5—O—C_6H_5$, éter difenílico (algunas veces el prefijo no se pone). Se emplean también nombres derivados de los hidrocarburos, en los cuales un átomo de hidrógeno se cambia por un grupo alcohólico:

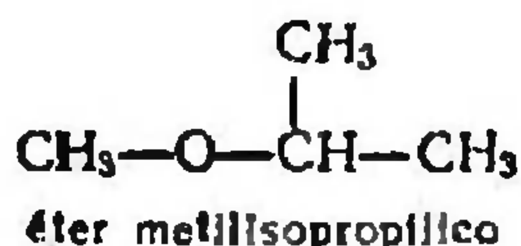




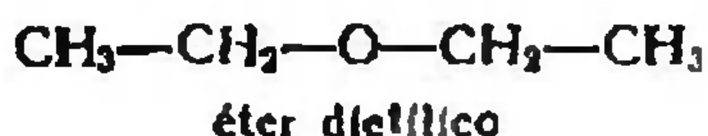
Se utilizan también nombres triviales: el éter metílico del fenol $C_6H_5OCH_3$ lleva el nombre de *anizol*, y el éter etílico $C_6H_5OC_2H_5$, el de *fenetol*.

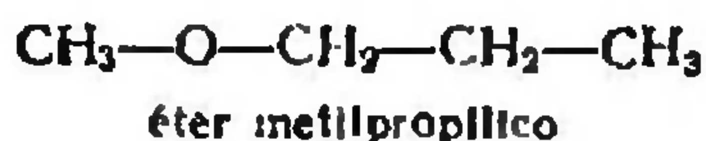
La *isomería* de los éteres está condicionada por la estructura de los radicales:





y por la composición de los radicales:





Los éteres saturados son isómeros de los alcoholes monoatómicos saturados, por ejemplo, $CH_3—O—CH_3$ y $CH_3—CH_2—OH$. Ellos tienen la fórmula general $C_nH_{2n+2}O$.

Propiedades físicas. Los éteres tienen más bajas temperaturas de ebullición que los alcoholes o los fenoles a ellos isómeros, por ejemplo:

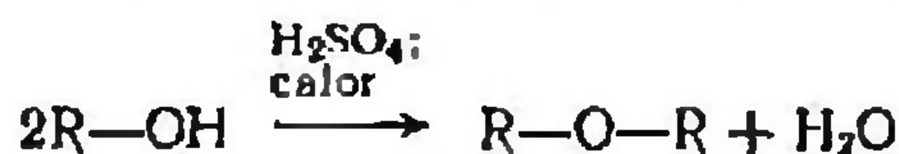
	Punto de ebullición, °C		Punto de ebullición, °C
$CH_3—O—CH_3$	−23,7	CH_3CH_2CH	78,3
$C_6H_5—O—CH_3$	155	$CH_3C_6H_4OH$	191

Esto se explica por el hecho de que los éteres no forman enlaces de hidrógeno y no se asocian como las moléculas de alcohol. A diferencia de los alcoholes inferiores, los éteres no son miscibles con el agua en todas proporciones, pero los primeros representantes de la serie se disuelven parcialmente en el agua (por ejemplo, la solubilidad en el agua del éter dietílico es un 7%).

Los éteres son buenos disolventes de las sustancias orgánicas. La densidad de los éteres es menor que la unidad y tienen un olor agradable.

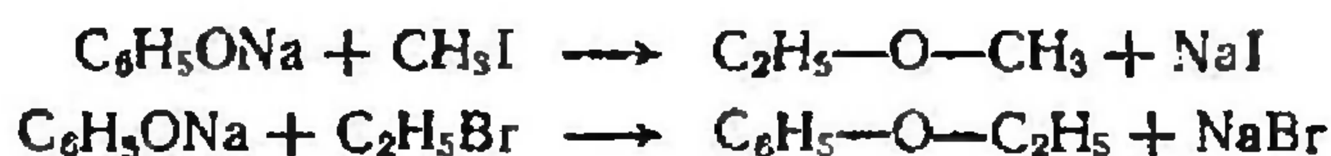
§ 76. Métodos de obtención. Para obtener éteres se utilizan las siguientes reacciones.

1. Deshidratación de los alcoholes es el método industrial más importante de obtención de los éteres (véase § 67):

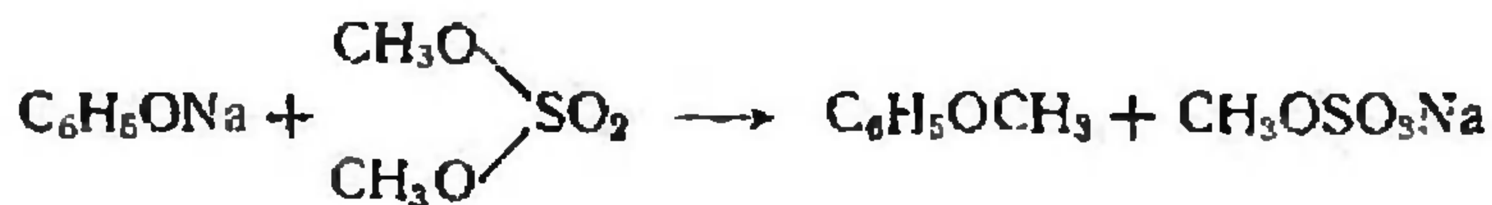


La reacción está limitada por la obtención de éteres simétricos, ya que si se toman dos alcoholes diferentes, entonces se obtiene una mezcla de tres éteres, que es difícil de separar.

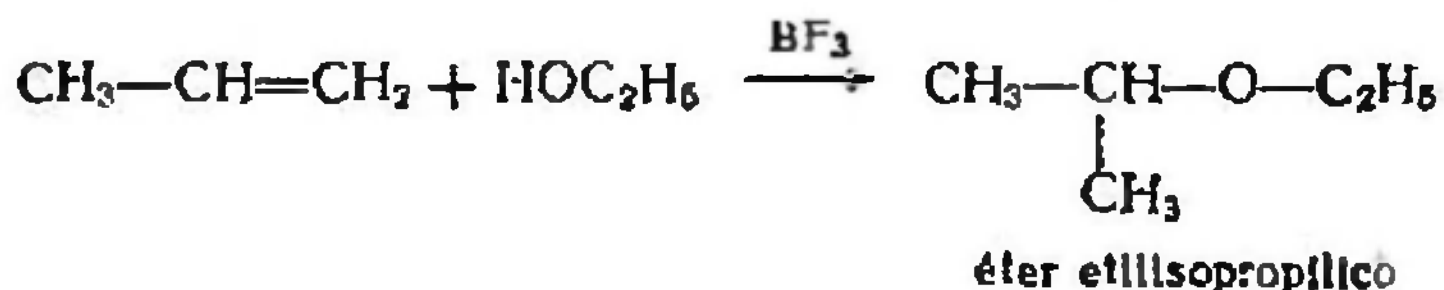
2. El método de laboratorio más importante es la *síntesis de Williamson*, que es la acción de los alcoholatos sobre los haluros de alquilo. Este método puede utilizarse para la obtención de éteres simétricos y asimétricos:



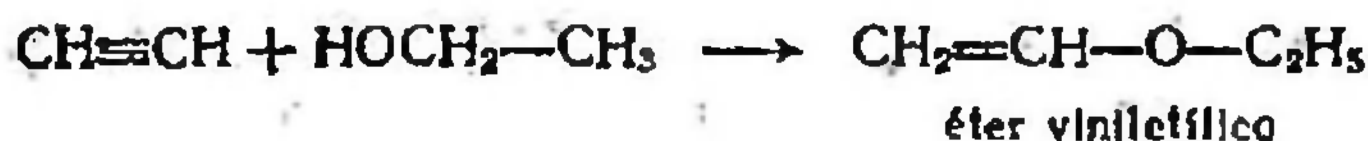
En lugar de los yoduros de alquilo pueden utilizarse sulfatos dialquílicos, en particular, para la obtención de éteres de los fenoles:



3. Adición de los alcoholes a los alquenos. La reacción transcurre en un medio ácido en presencia del trifluoruro de boro. La dirección de la adición corresponde a la regla de Markóvnikov:



4. Los éteres alquilvinílicos se obtienen al calentar (a 150 °C) el acetileno con los alcoholes y un álcali sólido bajo una presión de 15—16 kgf/cm² (reacción de A. E. Favorski y M. F. Shostakovski. 1943):



La reacción puede también transcurrir en medio ácido, en presencia de las sales de mercurio (II) (Favorski, 1887) de forma similar a la adición del agua.

§ 77. Propiedades químicas. Los éteres considerablemente ceden ante los alcoholes por su actividad. El enlace hidrógeno — carbono es bastante sólido y se disocia con dificultad.

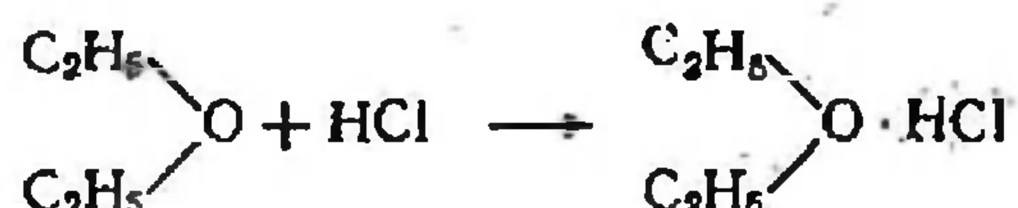
1. La reacción característica para los éteres es la descomposición de éstos al calentarlos con el yoduro de hidrógeno (el yodo se une con los radicales inferiores):



$$C_6H_5{-}O{-}CH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$

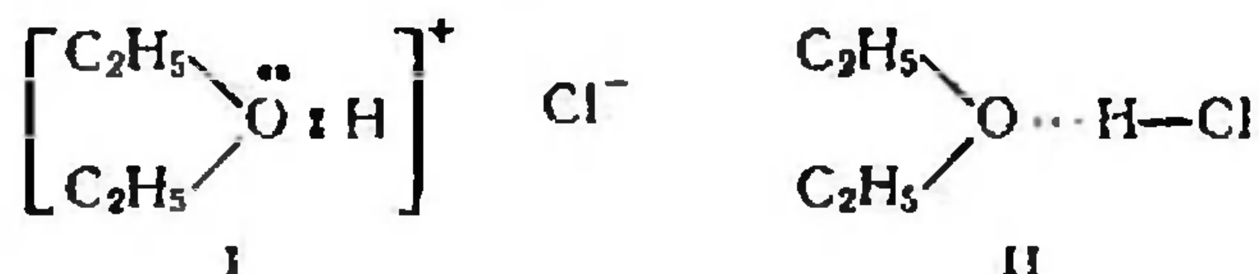
Ni las soluciones acuosas alcalinas, ni los ácidos diluidos producen la descomposición.

2. Los ácidos fuertes con los éteres forman productos de adición:



$$(C_2H_5)_2O + HCl \longrightarrow (C_2H_5)_2O \cdot HCl$$

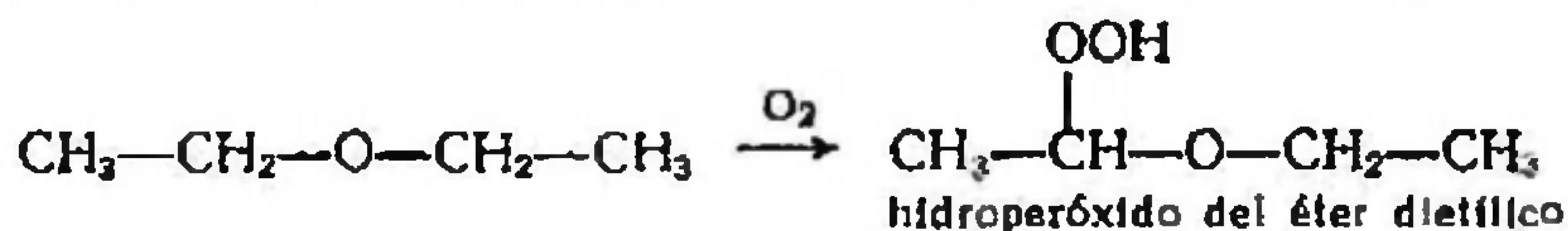
Generalmente a estos compuestos les comunican la estructura de las *sales de oxonio* I, aunque la ausencia de la electroconductividad contradice a estas fórmulas y obliga a contar con que la adición se verifica por el enlace de hidrógeno (II):



$$\left[(C_2H_5)_2\ddot{O}:H\right]^+ Cl^- \qquad (C_2H_5)_2O \cdots H{-}Cl$$

I II

3. Muchos éteres se someten fácilmente a la *autooxidación* al conservarlos en contacto con el aire, en particular, a la luz. El proceso transcurre lentamente con participación del oxígeno molecular. De esta manera se forman los hidroperóxidos, por ejemplo:



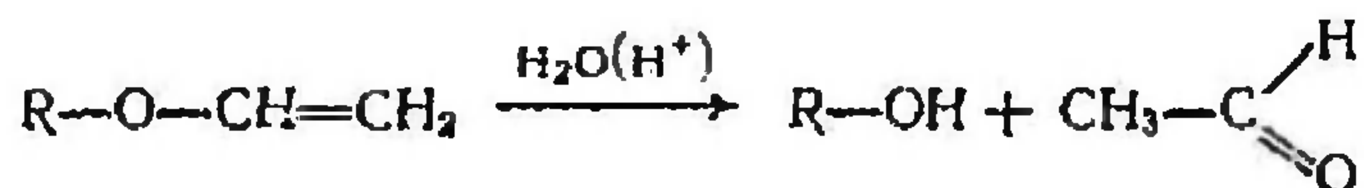
$$CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3{-}CH(OOH){-}O{-}CH_2{-}CH_3$$

hidroperóxido del éter dietílico

Los compuestos peroxigenados son sustancias explosivas, especialmente al calentarlas. En la destilación del éter, el peróxido no volátil se acumula en el residuo y puede ser la causa de explosiones. Por lo tanto, antes de la destilación para eliminar los compuestos peroxigenados, el éter se enjuaga con soda cáustica o se hacen actuar reductores (Na_2SO_3, $FeSO_4$ y otros).

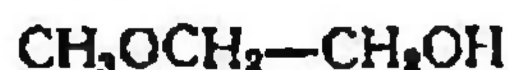
4. Los éteres vinílicos revelan inclinación hacia la polimerización y son importantes semiproductos para la producción de compuestos de alto peso molecular.

5. A diferencia de los éteres saturados, los éteres vinílicos se hidrolizan fácilmente en medios ácidos, además, en lugar del alcohol vinílico inestable se produce el acetaldehído (véase § 68):



$$R{-}O{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O(H^+)} R{-}OH + CH_3{-}C\begin{smallmatrix}H \\ O\end{smallmatrix}$$

Ya que los éteres son buenos disolventes de las sustancias orgánicas y son químicamente estables, con frecuencia se utilizan como medio para la ejecución de diversas reacciones, en particular, se emplean ampliamente el éter dietílico y los éteres cíclicos, o sea, el tetrahidrofurano y el dioxano. Los éteres de alta temperatura de ebullición monoalquílicos del etilenglicol, *celosolves*, y del dietilenglicol, *carbitoles*, se utilizan para disolver los éteres de la celulosa.



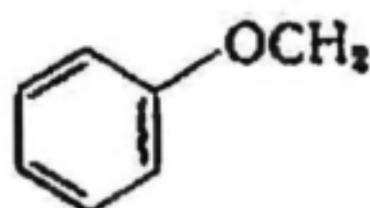


metilcelosolve (punto de ebullición, 125 °C

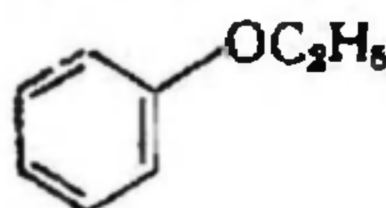
butilcarbitol (punto de ebullición, 231 °C)

§ 78. Representantes más importantes. El *eter dietílico* (*éter etílico*, o sencillamente *"éter"*, *éter sulfúrico*), es un líquido de olor característico que tiene la temperatura de ebullición de 34,6 °C, la temperatura de fusión, de —116,3 °C y cuya densidad d_4^{20} 0,714. Con facilidad se inflama, sus vapores mezclados con el aire son explosivos y pueden autooxidarse. Requiere un cuidadoso almacenamiento y que sea manipulado con precaución. Se utiliza como disolvente de muchas sustancias orgánicas. El éter posee acción anestésica, se emplea en la medicina en las operaciones quirúrgicas.

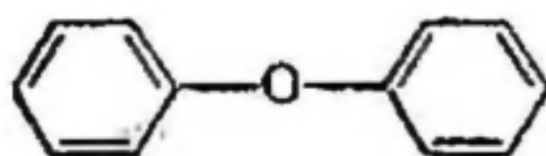
Los *éteres de los fenoles y naftoles* tienen un olor peculiar, es por ello que se utilizan en la perfumería. Los más importantes son el metílico (*anizol*) y el etílico (*fenetol*), los cuales se emplean en calidad de disolventes, y también en la síntesis de los colorantes, de las sustancias medicinales, etc.



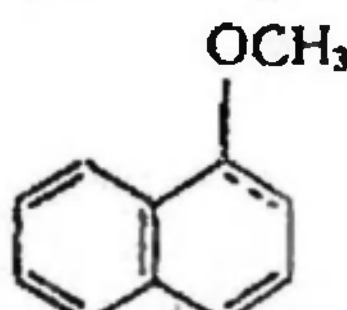
anisol (punto de ebullición, 155 °C)



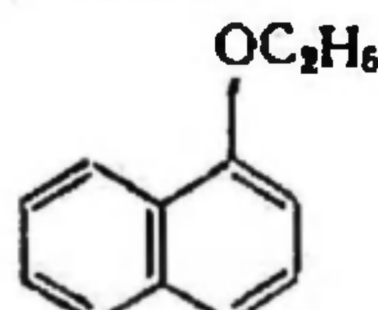
fenetol (punto de ebullición, 172° C)



éter difenílico (punto de ebullición, 259 °C; olor de geranio)

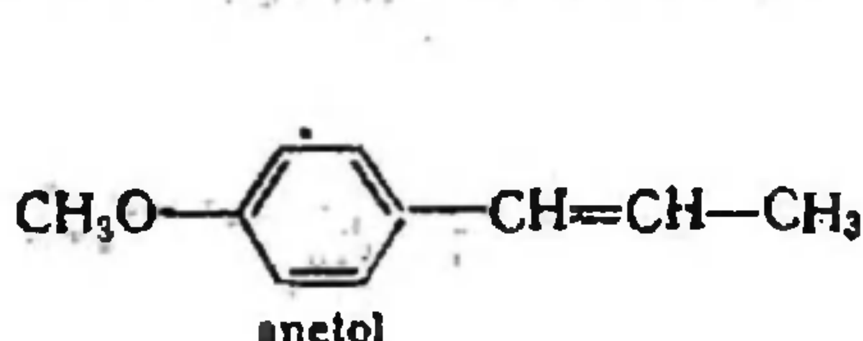


nerolina (punto de fusión, 72 °C, punto de ebullición, 275 °C; olor de naranja)

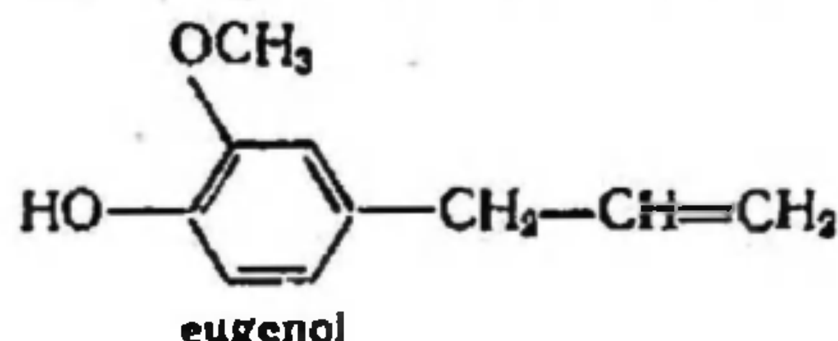


nueva nerolina (punto de fusión, 37 °C, punto de ebullición, 275 °C; olor de acacia)

Los éteres de los fenoles, que contienen cadena lateral no saturada, están difundidos en la Naturaleza. Por ejemplo, el *anetol* se encuentra en el aceite anísico, el *eugenol*, en el aceite de clavel.

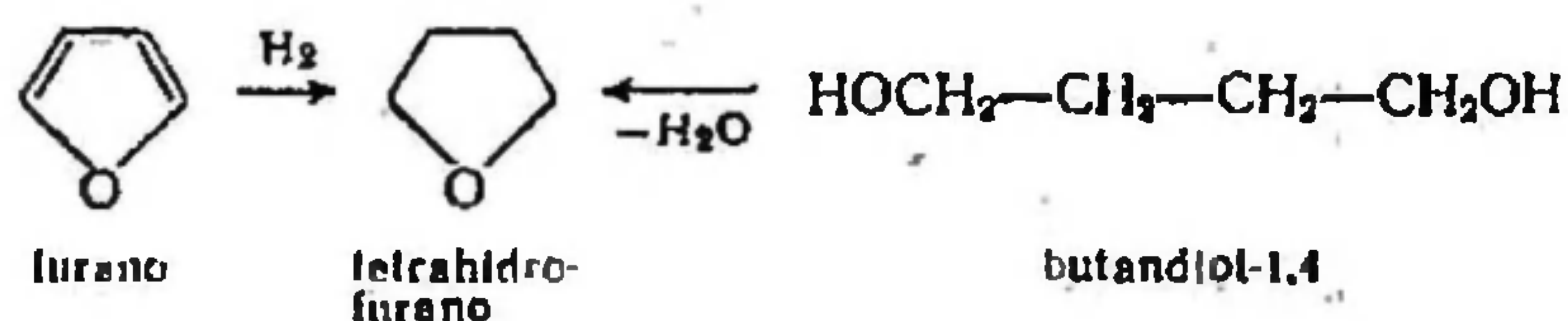


anetol



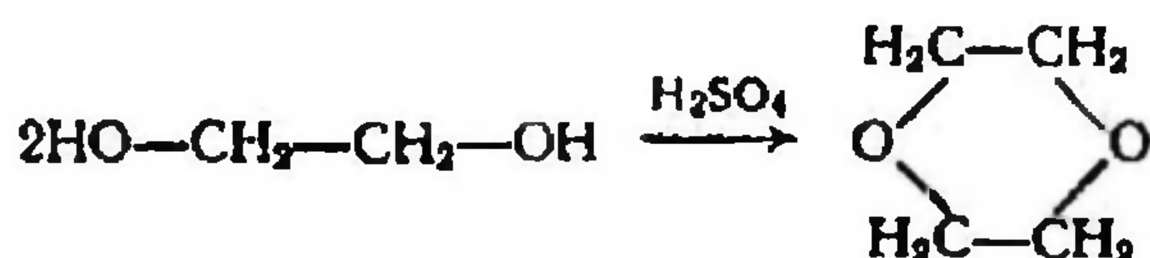
eugenol

El *tetrahidrofurano* (*óxido de tetrametileno*) es un éter cíclico, líquido, cuyo punto de ebullición es 66 °C y que es miscible con el agua. Se obtiene mediante la hidrogenación del heterociclo pentagonal del furano o por la deshidratación del butandiol-1,4:

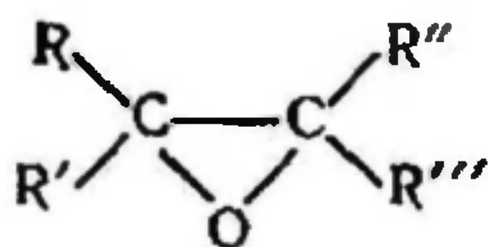


A menudo éste se utiliza en calidad de medio para la realización de unas reacciones de Química orgánica, como disolvente en la reducción mediante el hidruro de litio aluminio y en las reacciones de Grignard en lugar del éter dietílico.

El *dioxano* es un líquido que posee la temperatura de ebullición de 101,5 °C y cuya densidad es d_4^{20} 1,03, miscible con el agua, éter y benceno. Es un buen disolvente de las sustancias orgánicas y de muchas sustancias inorgánicas. Es tóxico. Al almacenarlo, forma compuestos explosivos. Se obtiene a partir del etilenglicol por la acción del ácido sulfúrico:

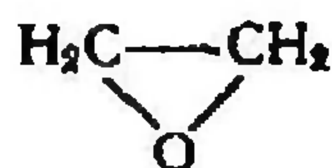


§ 79. **Epóxidos.** Los éteres cíclicos con anillos de tres miembros (α-óxidos) reciben el nombre de epóxidos (de la palabra "epi" que se utiliza para designar las posiciones adyacentes). Estos reciben también el nombre de *óxidos de alquenos*. La fórmula de estos compuestos de manera general puede ser escrita así:

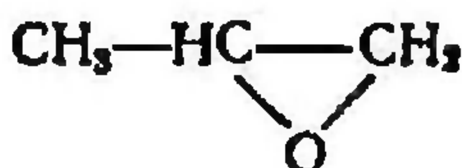


donde R, R′, R″, y R‴ es un hidrógeno o radicales iguales o diferentes.

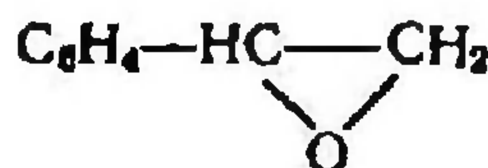
Como ejemplos de epóxidos pueden traerse los siguientes compuestos de cuyos nombres queda clara la formación del nombre del epóxido:



óxido de etileno



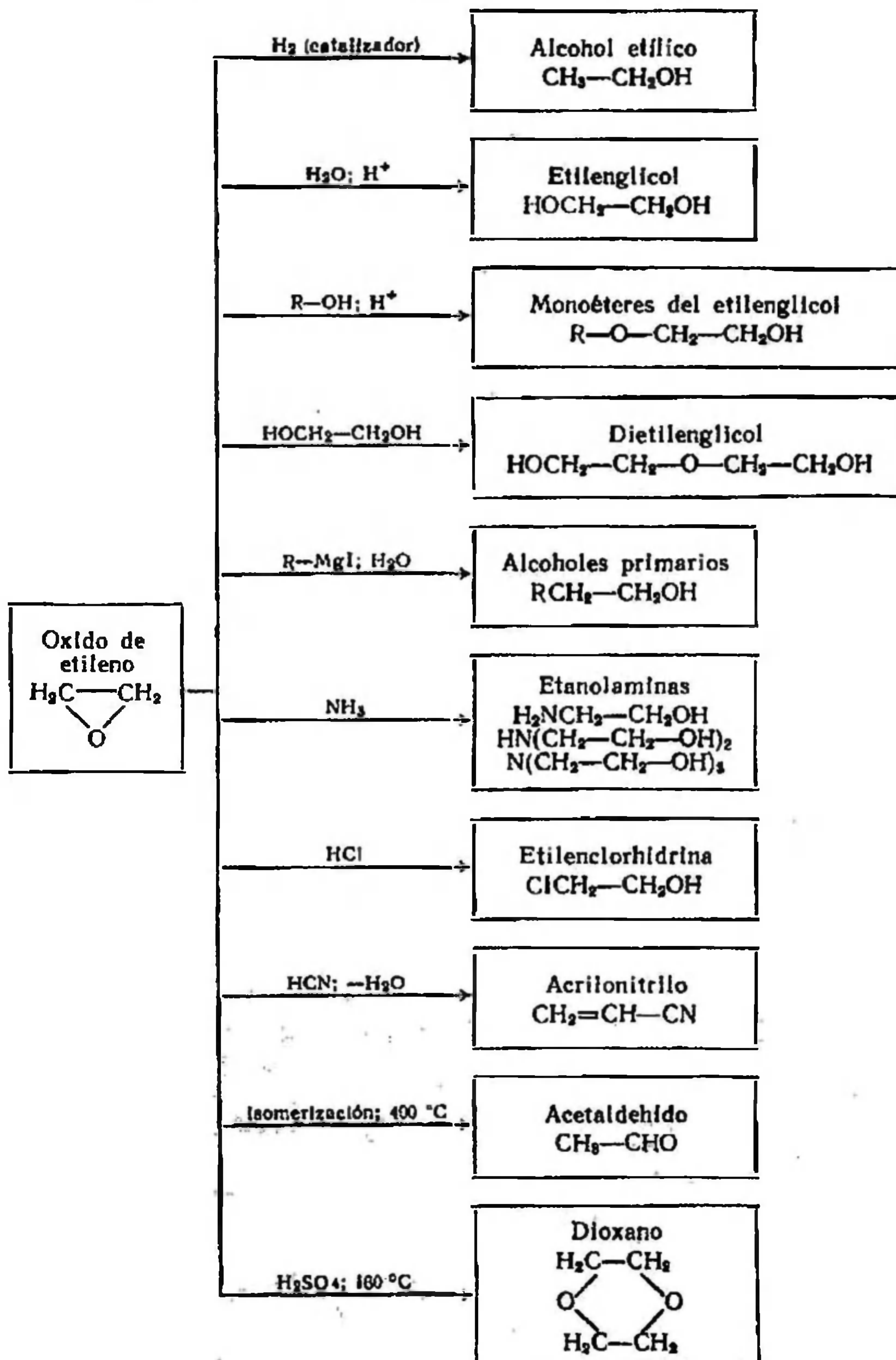
óxido de propileno



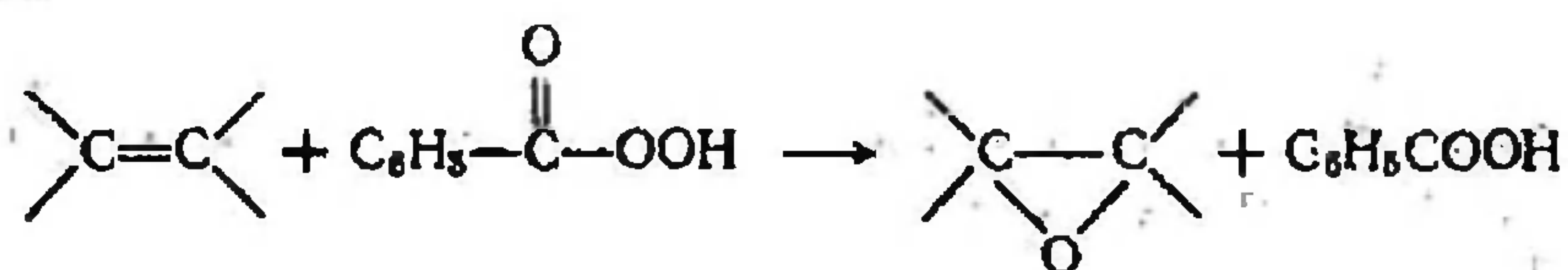
óxido de estireno

El método más importante para la obtención de los compuestos epóxidos, la *reacción de Prilezháev*, es la acción de los ácidos

Esquema 5. **Empleo técnico del óxido de etileno**



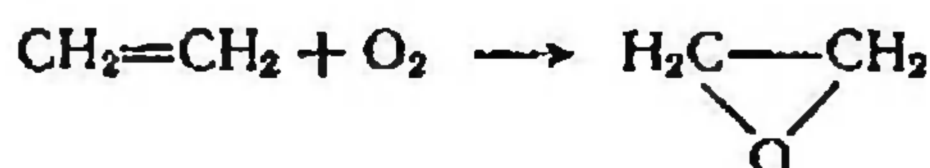
percarboxílicos (por ejemplo, el ácido perbenzoico) sobre las olefinas:



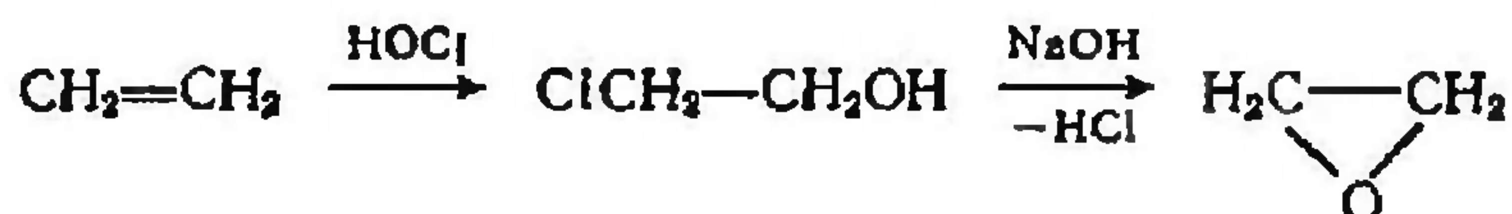
A diferencia de los éteres con cadena abierta y de los éteres cíclicos con grandes ciclos, los epóxidos son sustancias químicamente activas. Su ciclo de tres miembros, de forma similar al de ciclopropano, es inestable y con facilidad se rompe bajo la acción de diferentes reactivos. Les son características las reacciones de adición de reactivos nucleofílicos, que a menudo transcurren en un medio ácido.

El representante más importante de los compuestos epoxi es el *óxido de etileno*. Es un líquido volátil que tiene la temperatura de ebullición de 10,7 °C y d_4^{20} 0,89, que es muy soluble en el agua. Se almacena en balones de acero bajo presión.

El método industrial principal de obtención es la oxidación del etileno por el oxígeno del aire, al calentarlo en presencia de un catalizador de plata:



En otro método industrial más antiguo el etileno se transforma en etilenclorhidrina y esta última por la acción de un álcali concentrado se transforma en óxido de etileno:



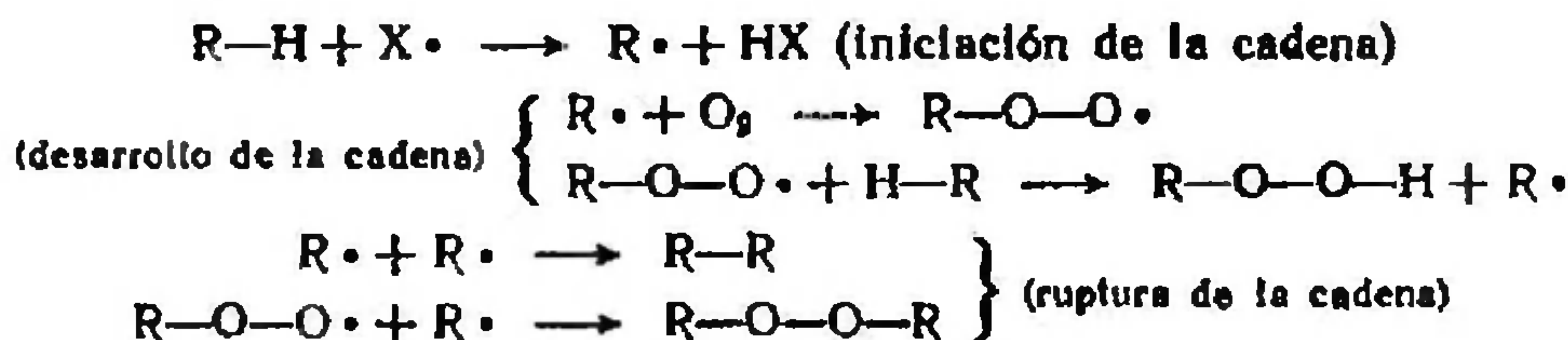
El óxido de etileno es uno de los semiproductos más importantes en la industria de la síntesis orgánica. Las direcciones de utilización del óxido de etileno más importantes se recogen en el esquema 5. El óxido de etileno se emplea también para desinfectar los medios de transporte y las viviendas.

PEROXIDOS ORGANICOS

§ 80. Métodos de obtención de los peróxidos de alquilos. Propiedades químicas. Los peróxidos orgánicos pueden considerarse como derivados orgánicos del peróxido de hidrógeno HO—OH, el cual tiene un hidrógeno (*hidroperóxido*) o ambos hidrógenos (*peróxidos de alquilo*) sustituidos por radicales alquílicos:

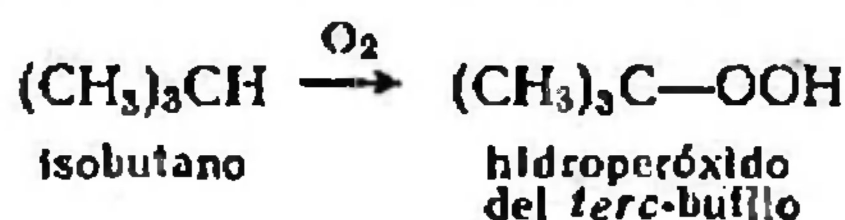


Métodos de obtención. 1. Autooxidación. A finales del siglo pasado, A. N. Baj determinó que algunas sustancias orgánicas, al tener contacto con el aire, se autooxidan. El mecanismo de la reacción de autooxidación fue descubierto por N. N. Semiónov (1927), éstas son reacciones en cadenas de radicales libres. La reacción puede ser iniciada por los vapores de mercurio, la luz ultravioleta, etc.

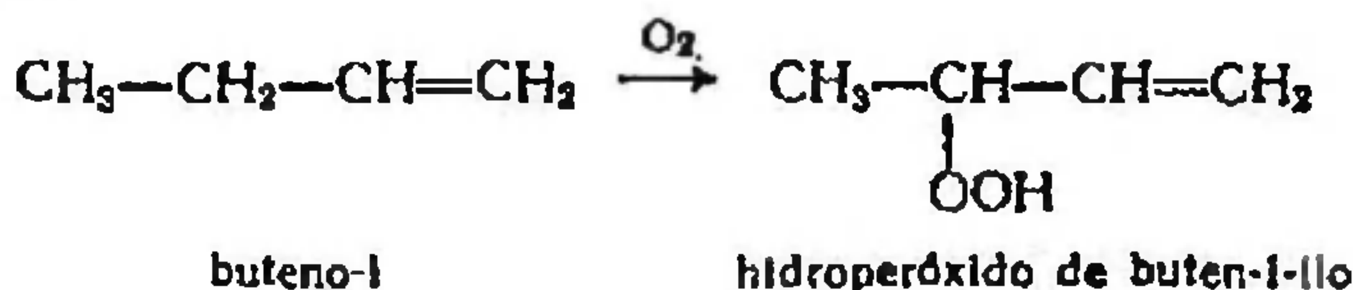


El radical libre, que inicia la cadena de reacción, desprende el átomo de hidrógeno del grupo más reactivo (CH o CH_2) y forma un radical libre, el cual se une al oxígeno molecular.

Los alcanos y cicloalcanos se oxidan relativamente fácil, afectando preferentemente el átomo de carbono terciario:

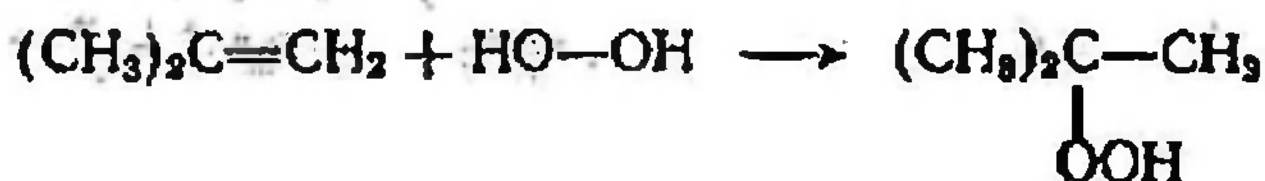


En los alquenos con facilidad se oxida el átomo de carbono en posición alílica:

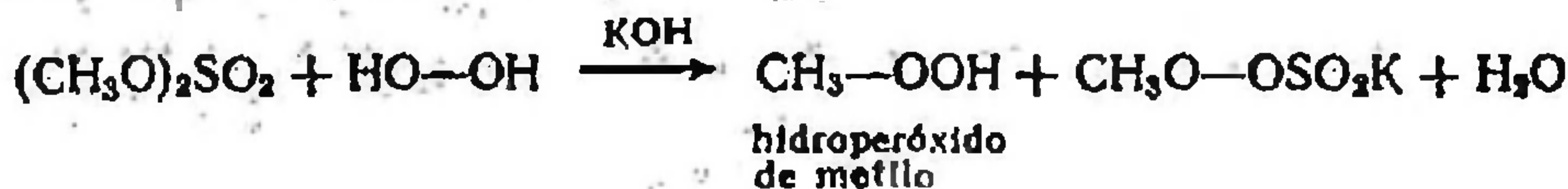


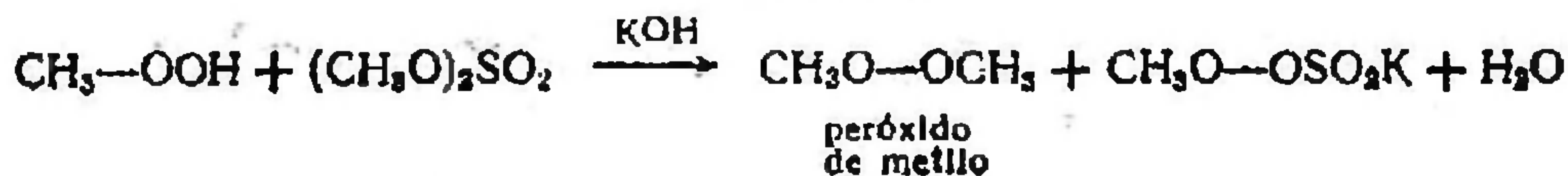
En los hidrocarburos aromáticos mucho más fácil que los demás se oxida el átomo de carbono de la cadena carbonada que se encuentra más cerca del núcleo bencénico (por ejemplo, la formación del hidroperóxido del cumeno, véase § 71).

2. Adición del peróxido de hidrógeno a las olefinas:

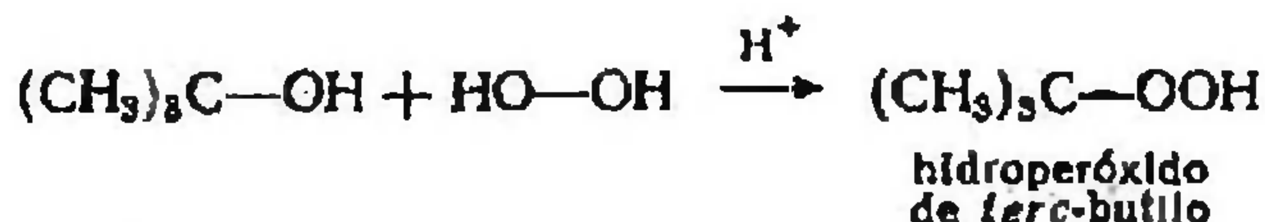


3. Alquilación del peróxido de hidrógeno por los sulfatos de alquilo en presencia de álcalis:



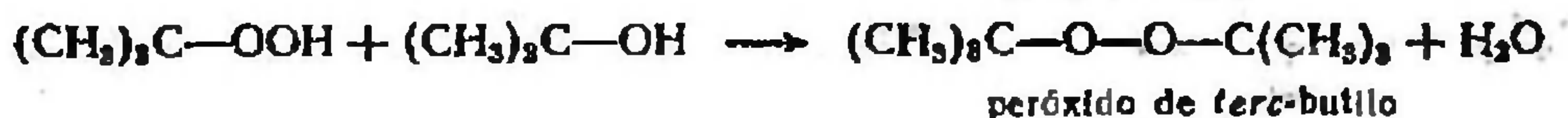


4. En las reacciones del alcohol butílico terciario con el peróxido de hidrógeno en un medio ácido puede obtenerse el hidroperóxido y el peróxido del butilo terciario:



$$(CH_3)_3C{-}OH + HO{-}OH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C{-}OOH$$

hidroperóxido de *terc*-butilo



$$(CH_3)_3C{-}OOH + (CH_3)_3C{-}OH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 + H_2O$$

peróxido de *terc*-butilo

Propiedades químicas. Los hidroperóxidos poseen propiedades ácidas más fuertes que los alcoholes. Así, con las soluciones alcalinas concentradas ellos forman sales. En el medio acuoso los hidroperóxidos se comportan como oxidantes, por ejemplo, reaccionan fácilmente con el yoduro de hidrógeno, desprendiendo el yodo. Esta reacción se emplea para las determinaciones cuantitativas yodométricas de los hidroperóxidos:



$$CH_3{-}OOH + 2HI \longrightarrow CH_3OH + I_2 + H_2O$$

Los peróxidos reaccionan con el yoduro de hidrógeno con menor facilidad que los hidroperóxidos. Ellos fácilmente se desintegran en radicales alcoxílicos libres:



$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3CO\bullet$$

Los hidroperóxidos de los alquilos inferiores, son líquidos explosivos inestables. De esta forma, el hidroperóxido del *terc*-butilo (punto de ebullición es 33 °C a 17 mm Hg) al calentarlo hasta más de 100 °C se descompone con una explosión; al calentarlo con precaución, se forma un radical alcoxílico libre:



$$(CH_3)_3C{-}OOH \longrightarrow (CH_3)_3CO\bullet + \bullet OH$$

Los radicales alcoxílicos libres se utilizan como iniciadores de las reacciones en cadenas de la polimerización.

Los peróxidos de los ácidos y sus derivados: los *perácidos* y *peróxidos de los acilos* están descritas posteriormente (véase § 106).

CAPITULO II

Aldehídos y cetonas

El grupo funcional de este tipo de compuestos es el grupo carbonilo $>C{=}O$. Los compuestos, en cuyas moléculas el grupo carbonilo se encuentra unido a un radical orgánico y a un átomo de hidrógeno $R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H$, reciben el nombre de *aldehidos*, y el grupo $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H$ (o $-CHO$), *aldehido*. Los compuestos, en los cuales el grupo carbonilo está unido con dos radicales hidrocarbúricos, $R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R'$ se denominan *cetonas*, y el grupo $>C{=}O$, *grupo cetona*. El grupo $>C{=}O$ se llama también *grupo oxo*, y los aldehidos y cetonas *oxocompuestos*.

En la molécula de los oxcompuestos pueden existir uno o varios grupos carbonilo. En dependencia del radical, que se encuentra unido al grupo carbonilo, los compuestos carboxílicos pueden ser saturados, no saturados (si en el radical hay un enlace múltiple), aromáticos y heterocíclicos.

§ 81. Isomería y nomenclatura. *Isomería y nomenclatura de los aldehídos.* La isomería de los aldehídos está condicionada por la estructura del radical hidrocarbúrico.

Los nombres más utilizados de los aldehídos se derivan de los correspondientes ácidos carboxílicos: aldehido fórmico (formaldehído), aldehído acético (acetaldehído) y aldehído butírico.

Por la nomenclatura racional los aldehídos con cadenas ramificados se miran como derivados del aldehído acético. Por las reglas modernas internacionales el nombre de los aldehídos se deriva de los correspondientes hidrocarburos, la existencia del

Tabla 12. **Ejemplos de nombres de aldehídos y cetonas**

Fórmula	Nombre	
	Trivial o racional	por la nomenclatura moderna internacional
Aldehídos		
$H{-}CHO$	Fórmico (formaldehído)	Metanal
$CH_3{-}CHO$	Acético (acetaldehído)	Etanal
$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CHO$	Isovaleriánico (isopropilacético)	3-Metilbutanal
$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CHO$	Trimetilacético	2,2-Dimetilpropanal
$CH_2{=}C(CH_3){-}CHO$	Metacrílico	2-Metilpropenal
$C_6H_5{-}CH_2{-}CHO$	Fenilacético	2-Feniletanal
Cetonas		
$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$	Dimetilcetona, acetona	Propanona
$CH_3{-}C({=}O){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	Metilpropilcetona	Petanona-2
$CH_3{-}C({=}O){-}CH(CH_3){-}CH_3$	Metilisopropilcetona	3-Metilbutanona-2
$CH_3{-}CH_2{-}C({=}O){-}CH_2{-}CH_3$	Dietilcetona	Pentanona-3
$CH_3{-}C({=}O){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	Metilalilcetona	Penten-4-ona-2

grupo aldehído se señala con la terminación **al**. El átomo de carbono de los grupos aldehídos determina el comienzo de la numeración. Ejemplos de nombres de aldehídos están expuestos en la tabla 12.

Isomería y nomenclatura de las cetonas. La isomería de las cetonas está condicionada por la estructura de los radicales y la posición del grupo cetona, el cual puede ocupar diferentes lugares dentro de la cadena carbonada.

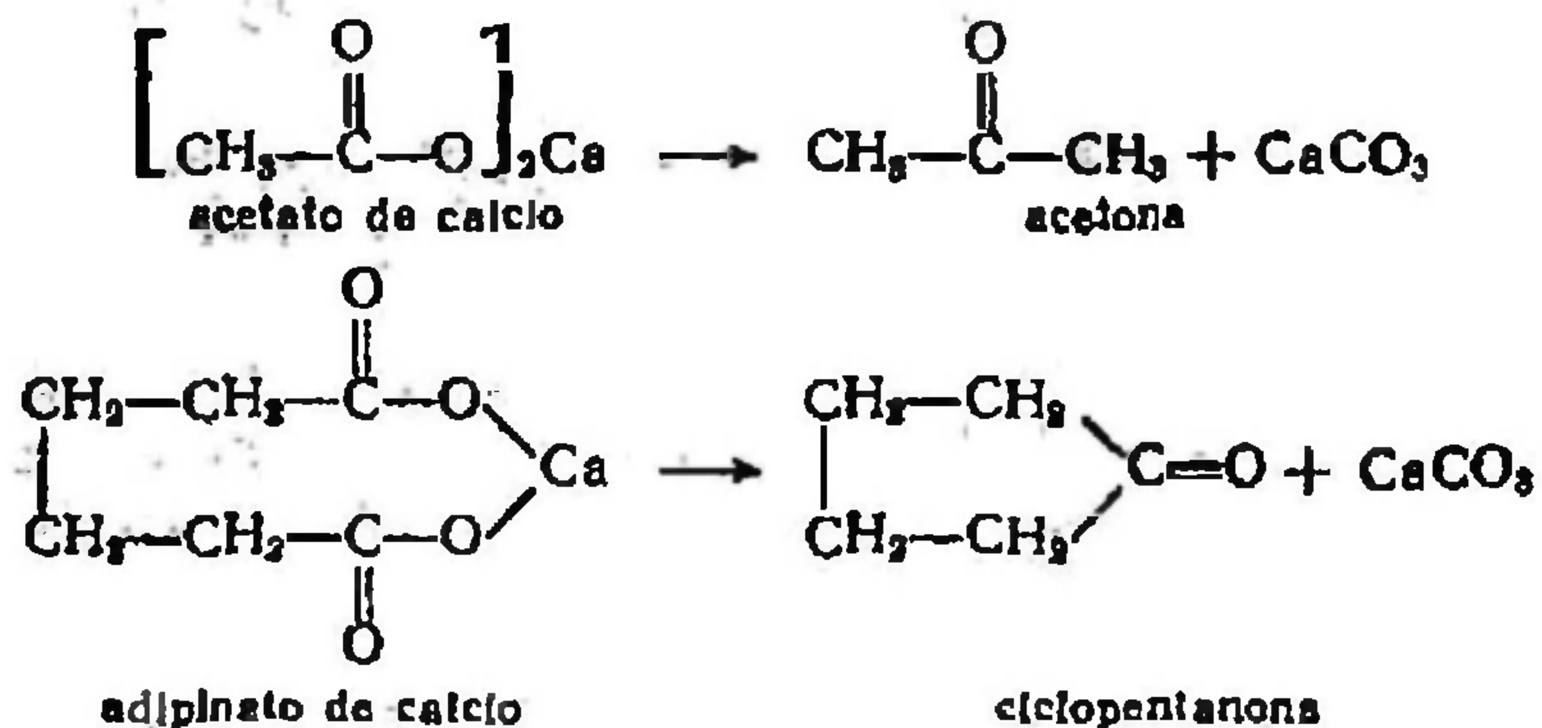
Por la nomenclatura racional el nombre de la cetona se forma del nombre de los radicales que se encuentran unidos al grupo carbonilo y la terminación **cetona**. Por las reglas modernas internacionales el grupo cetona se señala con la terminación **ona** y la cifra que indica el número del átomo de carbono del grupo carbonilo. La numeración comienza del extremo de la cadena más cercano al grupo cetona.

Los aldehídos y cetonas son isómeros. La fórmula general de los aldehídos y cetonas saturados es $C_nH_{2n}O$.

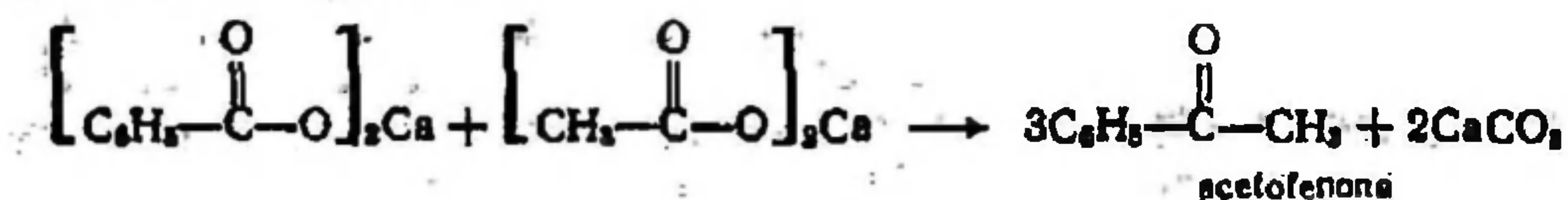
§ 82. Métodos de obtención. Para obtener compuestos carbonílicos, se utilizan los siguientes métodos.

1. Obtención a partir de los alcoholes. Al oxidar los alcoholes primarios, se forman aldehídos, y de los secundarios, cetonas (véase § 67). Este método se utiliza a menudo en los laboratorios (el oxidante es mezcla crómica), para la síntesis de aldehídos y cetonas muy volátiles (formaldehído, acetaldehído, acetona y ciclohexanona), los cuales a medida que se forman, se eliminan de la esfera de la reacción. En los métodos industriales en calidad de oxidante se emplea el oxígeno del aire en presencia de un catalizador. Se obtienen también los alcoholes mediante la deshidrogenación catalítica (véase § 67).

2. Descarboxilación de las sales de los ácidos carboxílicos y de los propios ácidos. La "destilación seca" de las sales cálcicas (báricas) de los ácidos carboxílicos, es el método general de obtención de cualquier cetona. Las sales de los ácidos monobásicos dan cetonas con cadena abierta, y las sales de los ácidos dibásicos dan cetonas cíclicas. La molécula de cetona que se forma, contiene un átomo de carbono menos que la molécula de la sal inicial:

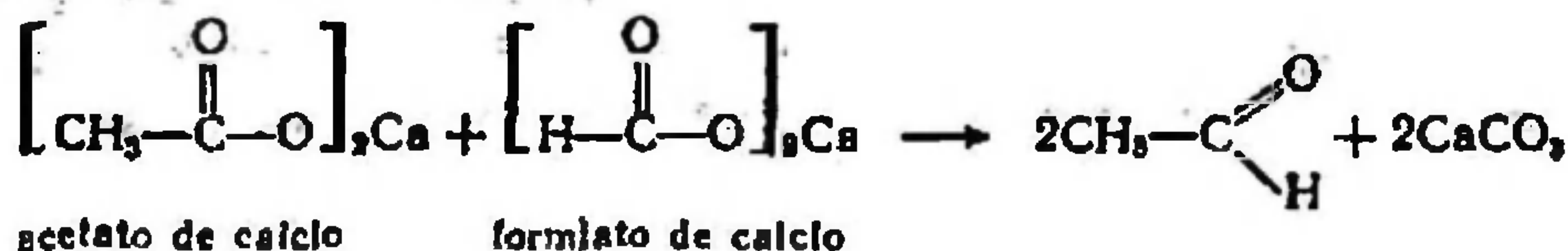


De la mezcla de sales de dos ácidos diferentes se obtienen cetonas asimétricas:

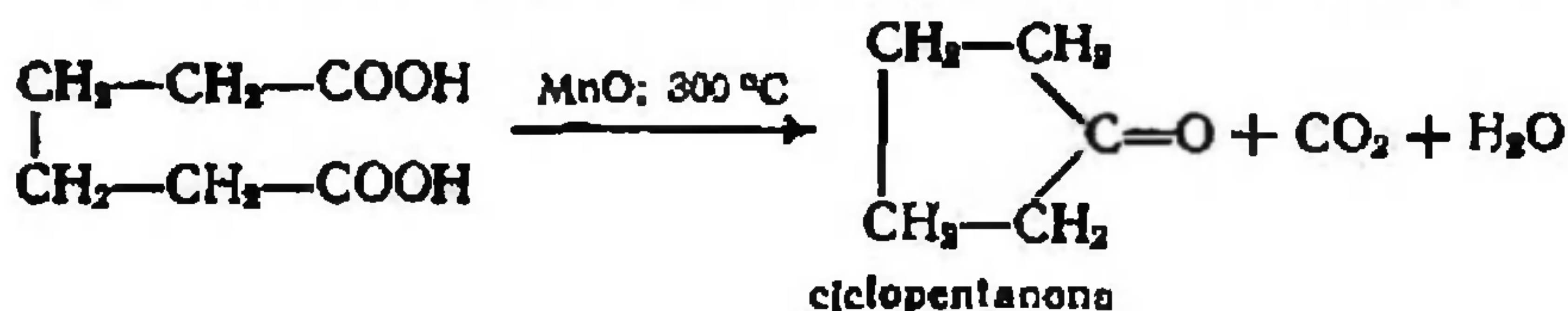


Al mismo tiempo en esta reacción se forman la acetona $(CH_3)_2C{=}O$ y la benzofenona $(C_6H_5)_2C{=}O$.

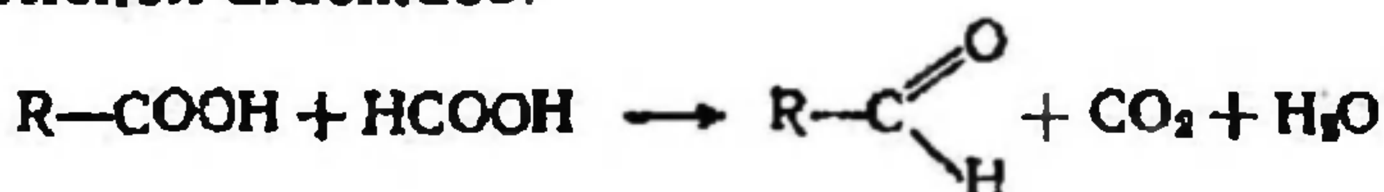
Si uno de los componentes es una sal del ácido fórmico, entonces se forman aldehídos:



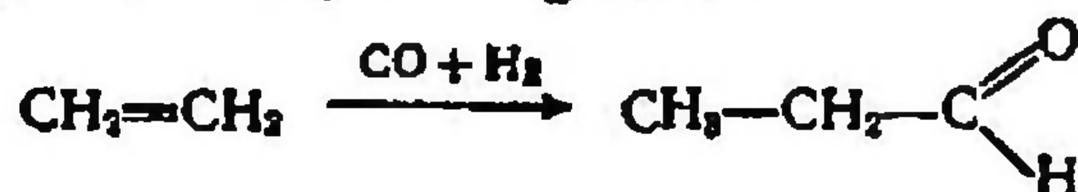
Un método más nuevo y perfeccionado es el de la obtención de las cetonas a partir de los ácidos, haciendo pasar vapores de éstos sobre un catalizador. Los óxidos de manganeso (II) y de torio se consideran buenos catalizadores de la reacción:



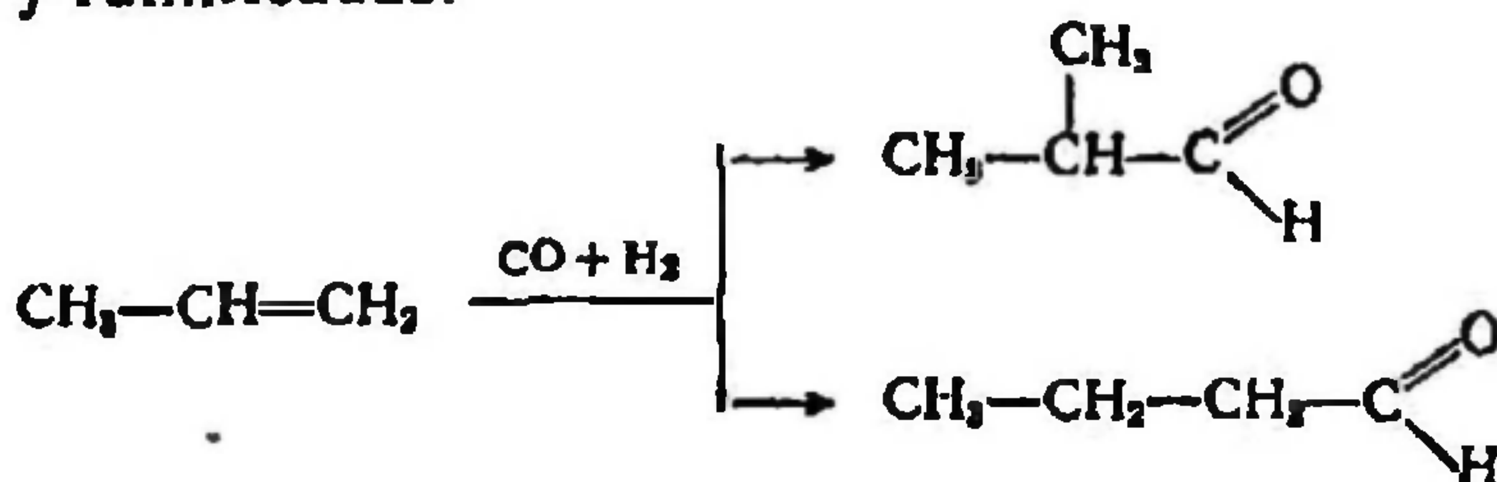
Utilizando una mezcla del ácido fórmico con cualquier otro ácido, se obtienen aldehídos:



3. Hidroformilación de los alquenos (*oxosíntesis*). Según este método los aldehídos se obtienen mediante la adición a las olefinas de mezclas de óxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). La reacción se efectúa en presencia del dicobalto octacarbonilo $[Co(CO)_4]_2$ a 140 °C y 200 kgf/cm²:



De los homólogos del etileno se forman aldehídos con cadenas normales y ramificadas:

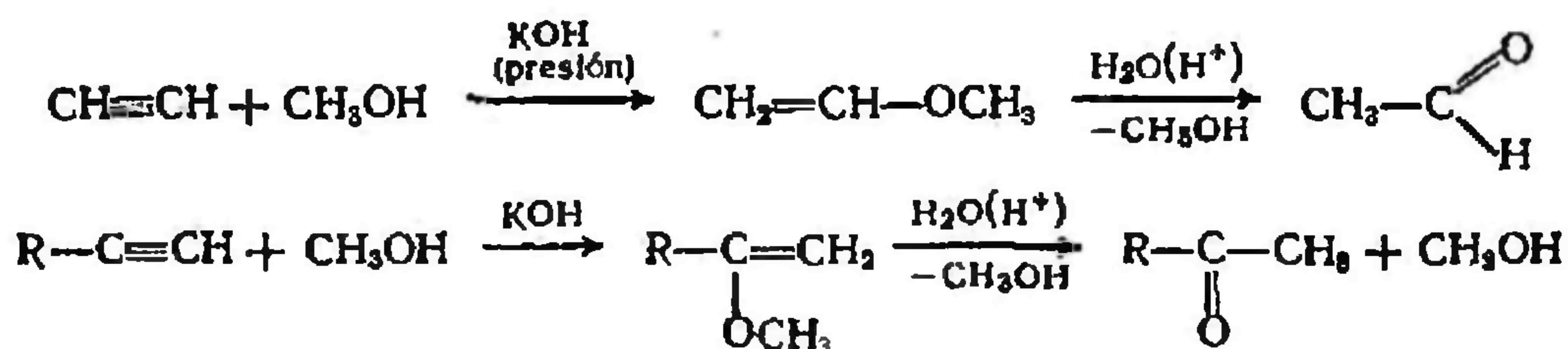


Esta reacción permite obtener de los productos de la industria de elaboración del petróleo sustancias orgánicas que contienen oxígeno, capaces a muchas transformaciones posteriores.

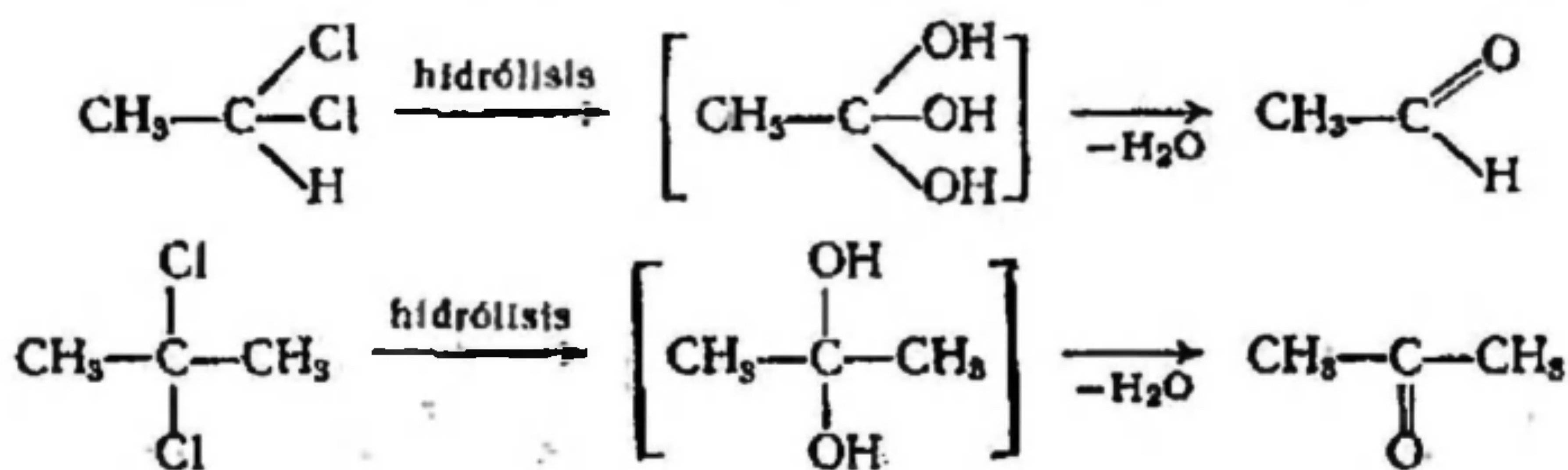
4. Oxidación de los hidrocarburos por el oxígeno del aire en presencia de catalizadores. Este método se emplea en la industria y cobra cada vez más valor. Así se obtiene el aldehído acético del etileno (véase § 85), y la acetona, del cumeno (véase § 71).

5. De los hidrocarburos acetilénicos mediante la hidratación por el método de Kúcherov (véase § 37). Una modificación de este método es el empleo en calidad de catalizador del iónito sulfapoliestirénico, impregnado con sales de mercurio (Ingold, 1953).

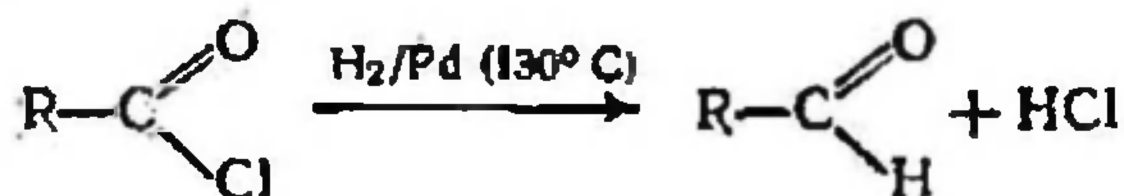
Otro método de obtener aldehídos y cetonas partiendo de los hidrocarburos acetilénicos, es a través de los éteres vinílicos:



6. Hidrólisis de los derivados dihalogenados, que contienen ambos átomos de halógeno en un átomo de carbono, en presencia de ácidos o bases. Si ambos átomos de halógeno se encuentran en el átomo de carbono primario, entonces se forman aldehidos; si se encuentran en el carbono secundario, se forman cetonas:

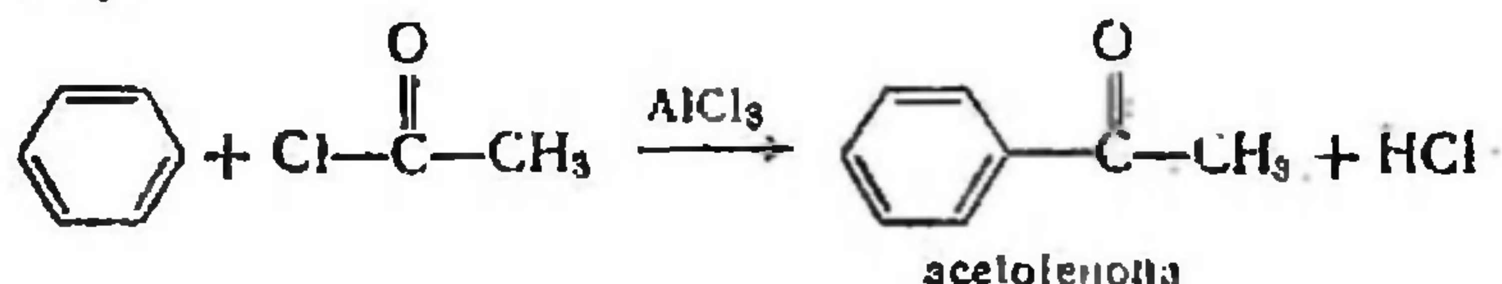


7. Reducción de los cloruros de ácidos carboxílicos. Los ácidos mismos se reducen con dificultad (más difícil que los aldehídos), y el empleo de fuertes reductores conlleva a la formación de alcoholes primarios y hasta de hidrocarburos. Los cloruros de ácidos se reducen con mucha más facilidad, y como resultado se forman aldehídos:

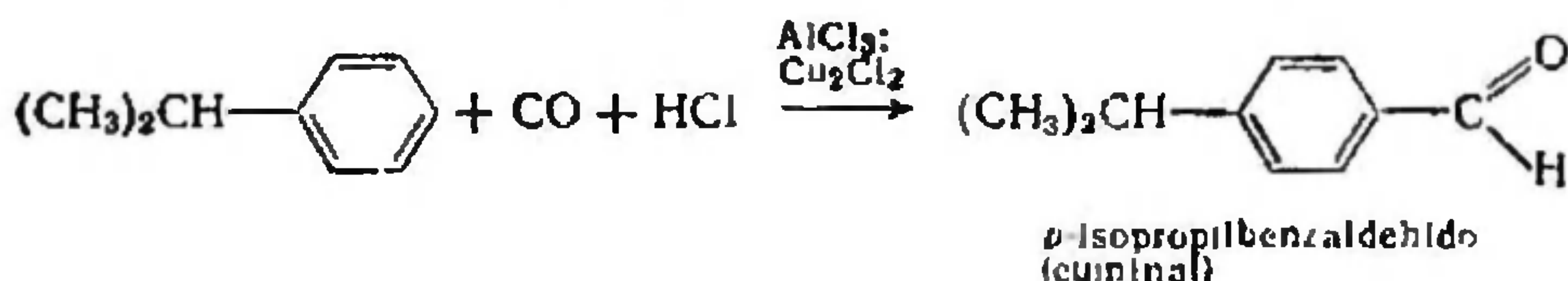


Para impedir posterior reducción del aldehído, el catalizador de paladio se contamina parcialmente con azufre. Este método se utiliza en los laboratorios.

8. Síntesis de las cetonas aromáticas por el método de Friedel — Crafts a partir de los cloruros de ácidos y de los hidrocarburos aromáticos en presencia del cloruro de aluminio (reacción de acilación):



9. Introducción directa de los grupos aldehidos en el núcleo bencénico. La reacción de formilación puede realizarse por el método de Gattermann, mediante la acción de una mezcla de óxido de carbono y cloruro de hidrógeno en presencia del cloruro de aluminio y las sales de cobre (I) sobre los hidrocarburos aromáticos. La reacción transcurre más fácilmente con los homólogos del benceno, además se forman preferentemente isómeros *para*:



§ 83. Estructura de los grupos carbonilos. Propiedades físicas de los aldehídos y cetonas. En el grupo funcional de los aldehídos y las cetonas, el enlace entre el carbono y oxígeno es doble (tetraelectrónico). El átomo de carbono del grupo carbonilo se encuentra en estado de hibridación sp^2 y su configuración es plana (fig. 26, *a*). A diferencia del doble enlace carbono-carbono, a consecuencia de la gran electronegatividad del oxígeno en comparación con el carbono, el enlace C=O está fuertemente polarizado debido al desplazamiento de la densidad electrónica del enlace π hacia el oxígeno (fig. 26, *b*).

Los momentos dipolares de los aldehídos y de las cetonas se aproximan a 2,7D, o sea, son mucho mayores que los de los alcoholes que tienen el momento dipolar del orden de 1,7D.

La polaridad del grupo carbonilo influye en las propiedades físicas. Muchos aldehídos y cetonas se disuelven bien en el agua.

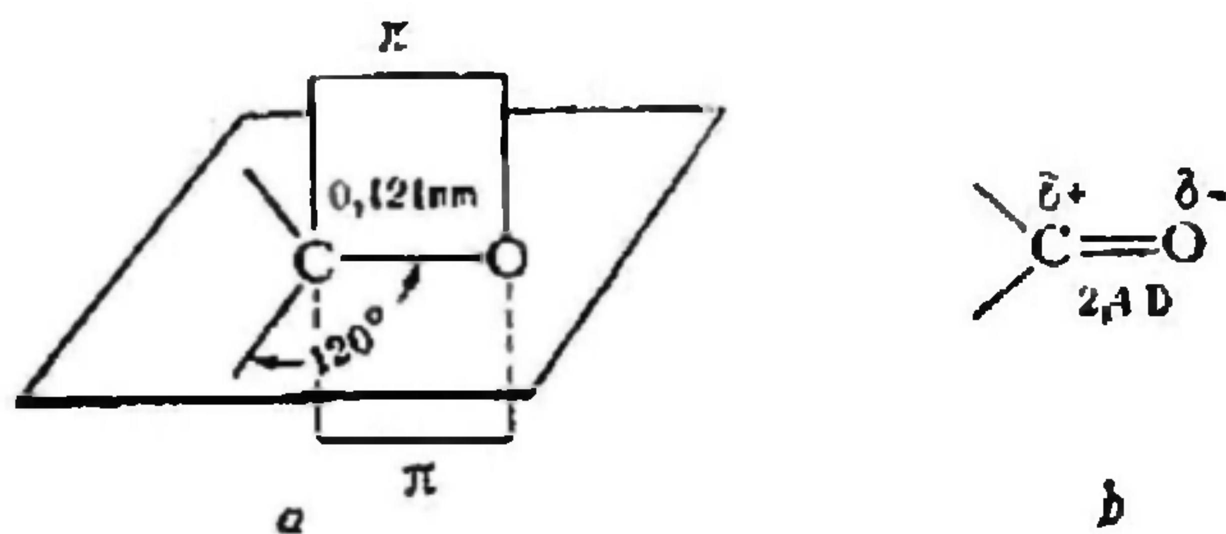


Fig. 26. Estructura del grupo carbonilo.

Tabla 13 **Propiedades físicas de algunos aldehídos y cetonas**

Nombre	Fórmula	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa, d_4^{20}
Formaldehido	$H-CHO$	−92	−20	0,81 (a −20 °C)
Acetaldehído	CH_3-CHO	−121	+21	0,80
Propinaldehído	CH_3-CH_2CHO	−81	49	0,807
Acroleína	$CH_2{=}CH-CHO$	−87	52	0,84
Benzaldehido	C_6H_5-CHO	−26	180	1,05 (a 15 °C)
Acetona	$CH_3-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	−94	56	0,792
Metiletilcetona	$CH_3-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-C_2H_5$	−86	80	0,805
Ciclopentanona	$(CH_2)_4C{=}O$	−58	130	0,94
Ciclohexanona	$(CH_2)_5C{=}O$	−40,5	156	0,94
Acetofenona	$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	+20	202	1,02

Los inferiores (formaldehído, acetaldehído y acetona), son miscibles con el agua en todas proporciones. Las temperaturas de ebullición de los miembros inferiores de la serie de los aldehídos y cetonas, son mayores que las de los correspondientes hidrocarburos y menores que de los correspondientes alcoholes; esto último confirma la ausencia en los oxocompuestos de la asociación molecular. Los aldehídos inferiores poseen un olor fuerte, muchos aldehídos y cetonas superiores tienen olor agradable, por lo que se emplean en perfumería.

Las propiedades físicas de algunos aldehídos y cetonas están mostrados en la tabla 13.

§ 84. Propiedades químicas. La polaridad del grupo carbonilo determina sus reacciones. El grupo carbonilo es una de las funciones de gran actividad. Le son características: 1) las reacciones de adición por el doble enlace del grupo carbonilo; 2) las reacciones de sustitución del oxígeno carbonílico por diferentes agrupaciones que contienen nitrógeno; 3) las reacciones de condensación.

Reacciones de adición. Las reacciones de adición al grupo carbonilo, son procesos de *adición nucleofílica.* Estas comienzan con la interacción del carbono carbonílico cargado positivamente con la pareja electrónica libre del reactivo nucleofílico (transcurren lentamente):

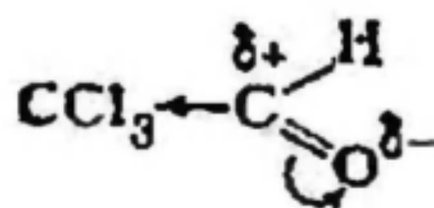


La segunda etapa es la adición del protón (u otro catión) al anión que se forma (transcurre rápidamente):



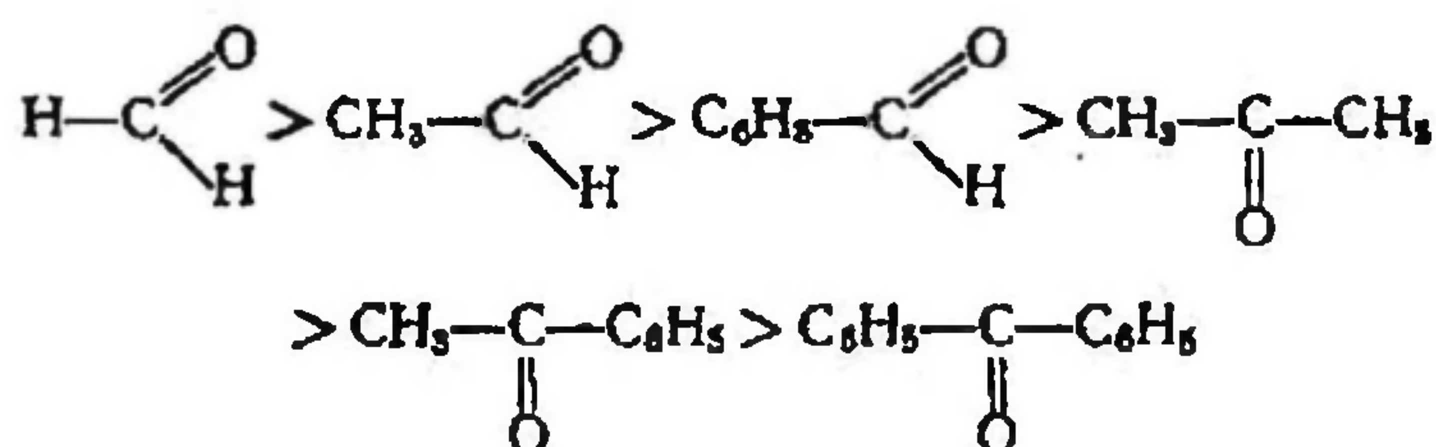
La actividad de los compuestos carbonílicos y la velocidad con que se verifica la reacción, depende de la magnitud de la carga positiva en el carbono del grupo carbonilo. Mientras mayor sea esta carga, mayor será la velocidad de adición de las partículas nucleofílicas.

Los diferentes sustituyentes en el carbono carbonílico aumentan o disminuyen la densidad electrónica de este átomo. Los sustituyentes que atraen los electrones (aceptores de electrones) disminuyen la densidad electrónica, o sea, aumentan la carga positiva del carbono carbonílico, a consecuencia de lo cual, la reacción de adición de los reactivos nucleofílicos se facilita, y la velocidad de ésta aumenta. Así, por ejemplo, la carga positiva del carbono carbonílico en el aldehído tricloracético (cloral) es mayor que en el acetaldehído, porque el grupo aldehido en los aldehídos cloro-sustituidos es más activo:

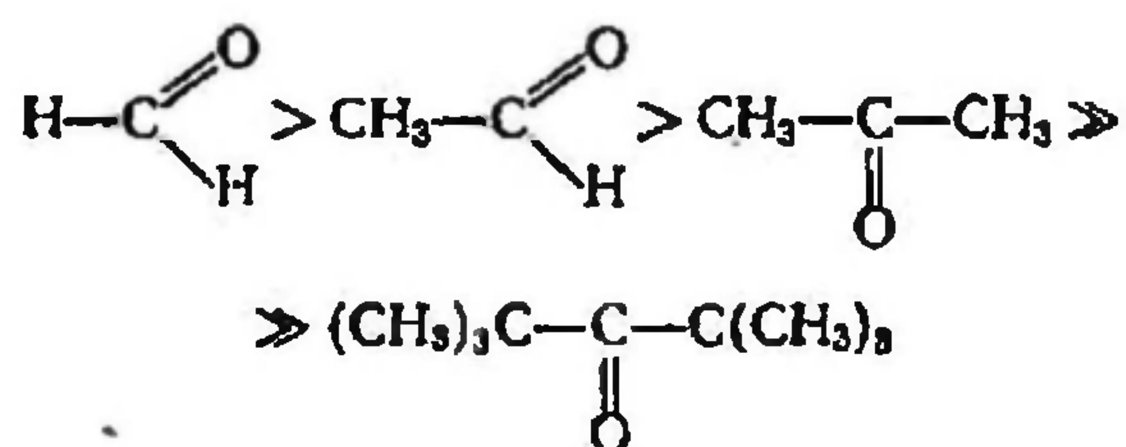


Los sustituyentes que repelen los electrones (donadores de electrones), al contrario, frenan la reacción de adición, ya que ellos aumentan la densidad electrónica en el carbono carbonílico y disminuyen su carga positiva. Los alquilos pertenecen a los grupos donadores de electrones, por lo tanto, la carga positiva del carbono carbonílico en el acetaldehido es menor que en el formaldehído. Los arilos poseen propiedades de donadores de electrones, más acentuadas, por eso los aldehídos y cetonas aromáticos son menos activos que los alifáticos. De esta manera, los

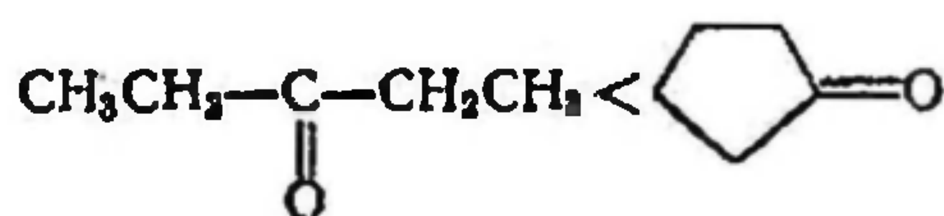
compuestos carbonílicos pueden distribuirse en la siguiente serie según su actividad decreciente:



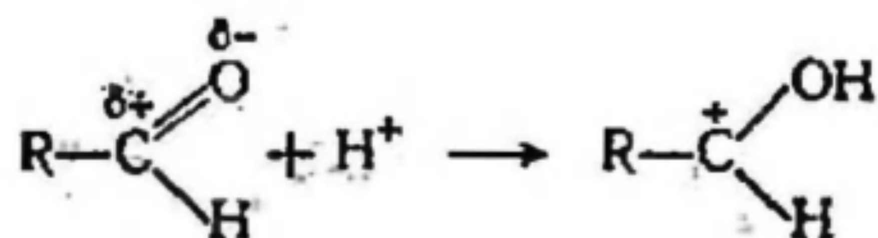
Sobre la actividad del grupo carbonilo ejerce también influencia el tamaño de los radicales unidos a él: mientras mayor sean sus volúmenes, más se dificulta el acceso del reactivo hacia el carbono carbonílico. El grupo aldehído es más accesible a los ataques, que el grupo cetona, puesto que el átomo de hidrógeno obstaculiza poco el acceso de los reactivos, por esta causa los aldehídos son más activos que las cetonas:



Las cetonas acíclicas reaccionan con mayor lentitud que sus análogas cíclicas, por los obstáculos espaciales que pueden crear los grupos alquilos para el acceso del reactivo al grupo carbonilo:



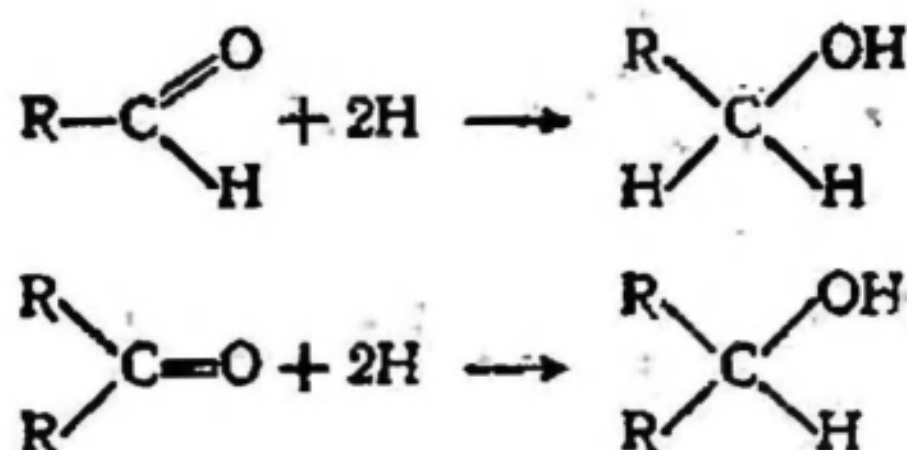
Para muchas reacciones de aldehídos y cetonas se exige un medio ácido (catálisis ácida). La adición del protón conlleva a la elevación de la carga positiva en el carbono carbonílico:



Diferentes reactivos polares se adicionan al grupo carbonilo por el esquema general que se muestra en la pág. 221.

Citemos las siguientes reacciones más importantes de este tipo.

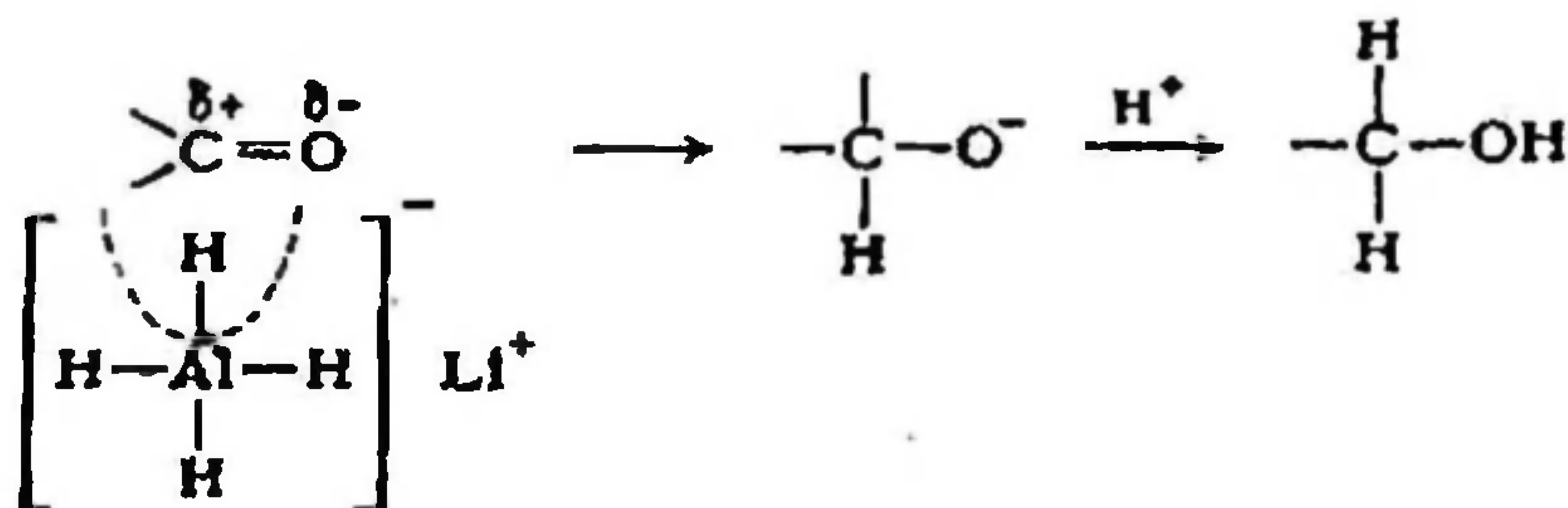
1. Adición del hidrógeno con la formación de alcoholes. De los aldehídos se obtienen alcoholes primarios, y de las cetonas, los secundarios:



Reductores efectivos de los grupos carbonilos son el hidruro de litio aluminio y el borohidruro de sodio. Al reducirse los aldehídos no saturados, estos reductores no afectan el doble enlace carbono-carbono.

El hidruro de litio aluminio es muy sensible a la acción de la humedad y de los ácidos. Se emplea en forma de solución en el éter absoluto, tetrahidrofurano o piridina.

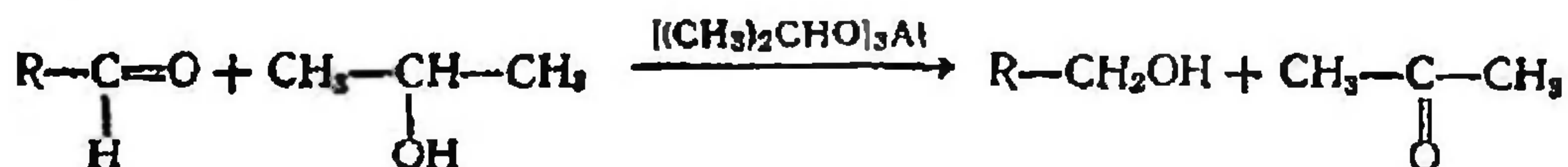
En los hidruros complejos el átomo de hidrógeno lleva una carga parcial negativa y, junto con la pareja de electrones a que está enlazado, se traslada hacia el carbono carbonílico que está cargado positivamente. El segundo átomo de hidrógeno que se requiere para concluir la reducción proviene no del reductor, sino del ácido (o de un disolvente protónico) al descomponerse la mezcla reaccionante:



Los tres restantes átomos de hidrógeno del hidruro se utilizan para reducir otras moléculas del compuesto carbonílico. Así, pues, 1 mol de hidruro de litio aluminio reduce 4 moles de compuesto carbonílico.

En las condiciones de hidrogenación catalítica (catalizadores de Ni, Pt, Pd y cromito cúprico) se reducen también los dobles enlaces carbono-carbono de los aldehídos y cetonas no saturados.

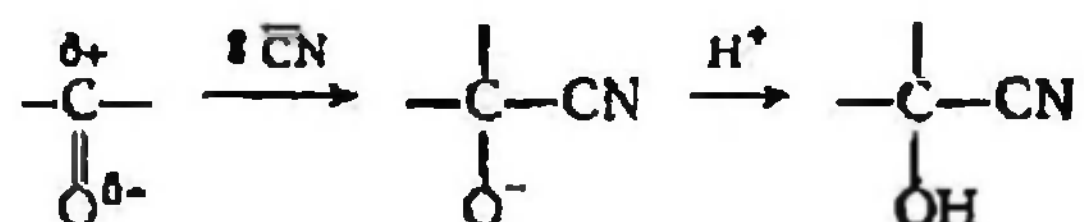
Buenos resultados da también la reducción de los aldehídos en alcoholes primarios por el alcohol isopropílico en presencia del isopropilato de aluminio por el método de Meerwein — Ponndorf (la acetona que se forma se elimina mediante la destilación):



Esta reacción se utiliza en las prácticas de laboratorio. Al igual que la reducción mediante hidruros, ella puede emplear para reducir compuestos no saturados, sin perderse por eso el doble enlace carbono-carbono.

2. Adición del cianuro de hidrógeno. Como resultado de esta reacción se forman *cianhidrinas* (oxinitrilos o nitrilos de los α-hidroxiácidos).

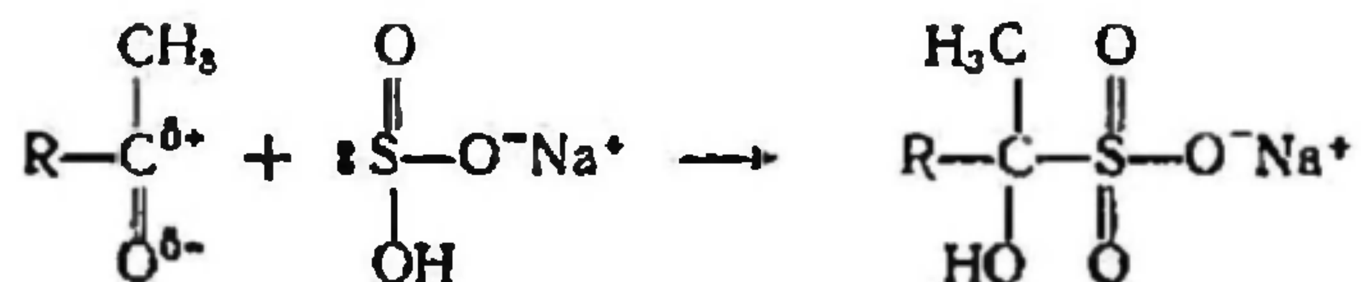
El ion cianuro ataca el carbono carbonílico, el anión que se forma como resultado de esto enlaza el protón:



En la práctica se introduce en la reacción una mezcla de un compuesto carbonílico y cianuro de sodio y una pequeña cantidad de ácido mineral fuerte, ya que el ácido cianhídrico no reacciona a consecuencia de su disociación débil.

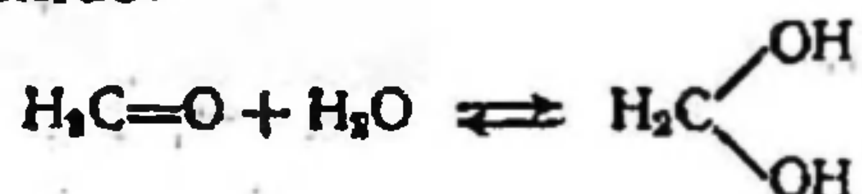
Las cianhidrinas se emplean en calidad de productos intermedios para las síntesis de los hidroxiácidos, aminoácidos y otros.

3. La adición del bisulfito de sodio transcurre fácil en una solución acuosa con formación de los aldehídos, metilcetonas y cetónas cíclicas no complejas, además se forman los denominados *compuestos bisulfíticos*:



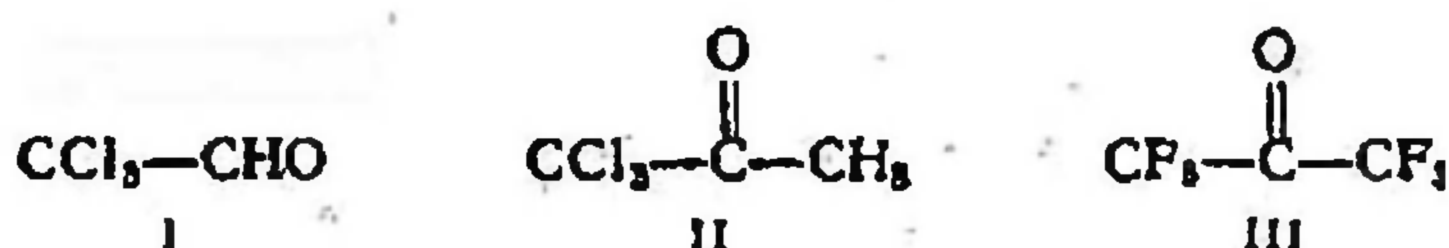
Estas sustancias se cristalizan bien y no son solubles en un exceso de bisulfito de sodio. Se hidrolizan como en medio ácido tanto en el alcalino, formando compuestos carbonílicos iniciales. Estas propiedades se emplean para la purificación de los aldehídos y cetonas y para su separación de las mezclas.

4. Adición del agua. El formaldehído adiciona fácilmente al agua a temperatura ambiente (sin catalizador), formando el hidrato de formaldehído:



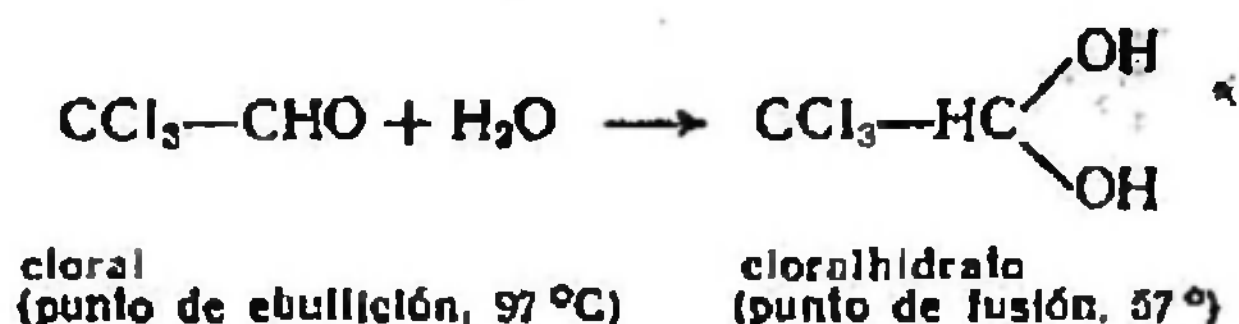
Los hidratos de los aldehidos no han sido posible obtenerlos en estado libre. El calor que se desprende al disolverse el formaldehído y el acetaldehído en el agua pone en evidencia el curso de la reacción. Por los métodos espectroscópicos no se han detectado grupos carbonilos en las soluciones acuosas del formaldehído. El espectro de esta solución es similar al espectro del glicol.

Los aldehídos y cetonas con sustituyentes halogenados, por ejemplo, el cloral I, tricloracetona II y hexafluoracetona III

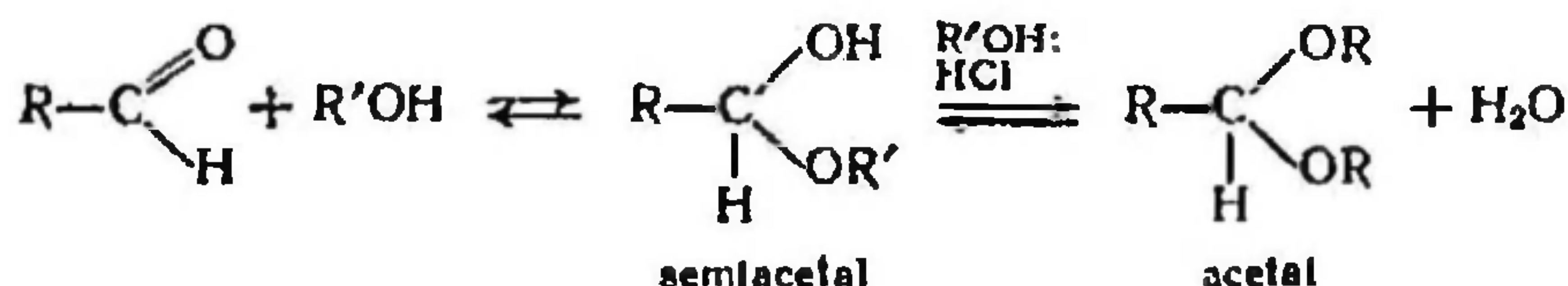


tienen la inclinación hacia la adición del agua mayor que los monosustituídos, y sus hidratos pueden desprenderse en forma libre.

El cloralhidrato se forma por la siguiente reacción:

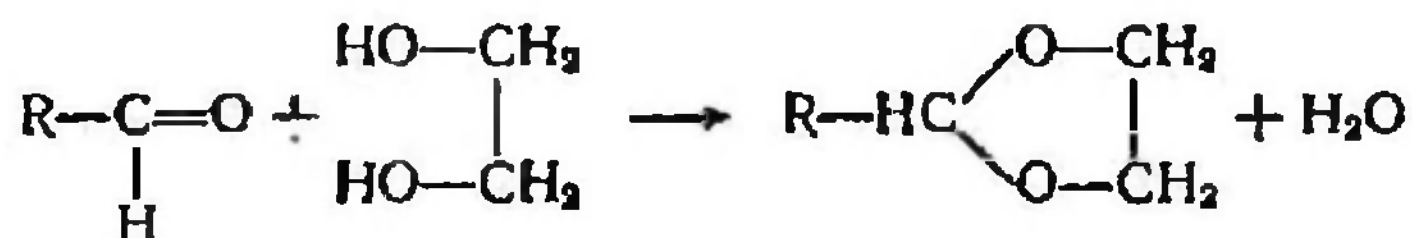


5. Adición de los alcoholes. Los aldehídos adicionan fácilmente los alcoholes. Inicialmente se forman los *hemiacetales* que son éteres incompletos de los dioles *geminales* (gemidioles)[1]. Al calentarlos con un exceso de alcohol en presencia del cloruro de hidrógeno, se forman éteres de formas hidratadas que son los *acetales*:



Los acetales son estables y pueden ser desprendidos en forma libre. A diferencia de los éteres comunes, los acetales se hidrolizan bajo la acción de ácidos, formando un alcohol y un aldehído. En el medio alcalino no se descomponen.

La acetalización se emplea a menudo para "proteger" el grupo aldehído. Los más importantes en este sentido son los acetales cíclicos del etilenglicol:

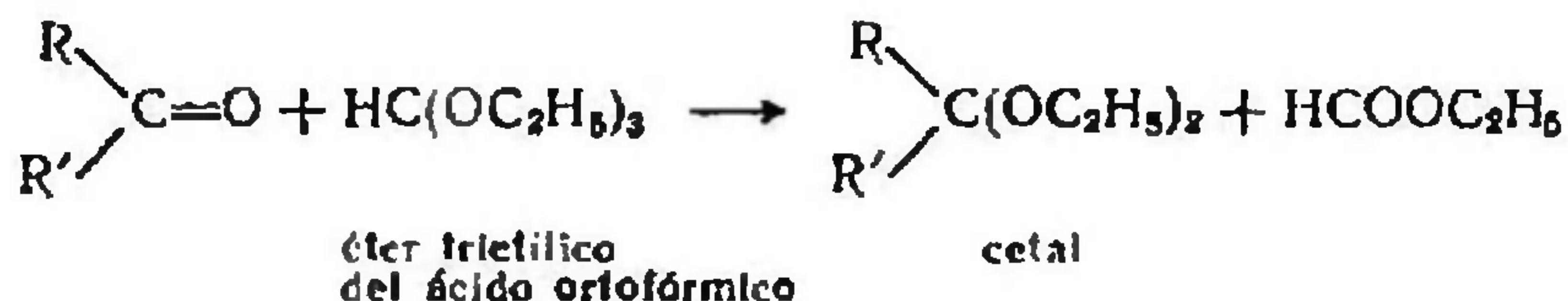


Al efectuar algunas reacciones, surge la necesidad de proteger de la acción de los reactivos uno de los grupos activos que se encuentran en la molécula de la sustancia reaccionante. Para ello, previamente éste se convierte en un grupo que es estable en la reacción dada, pero que se regenera fácilmente después de la reacción.

---

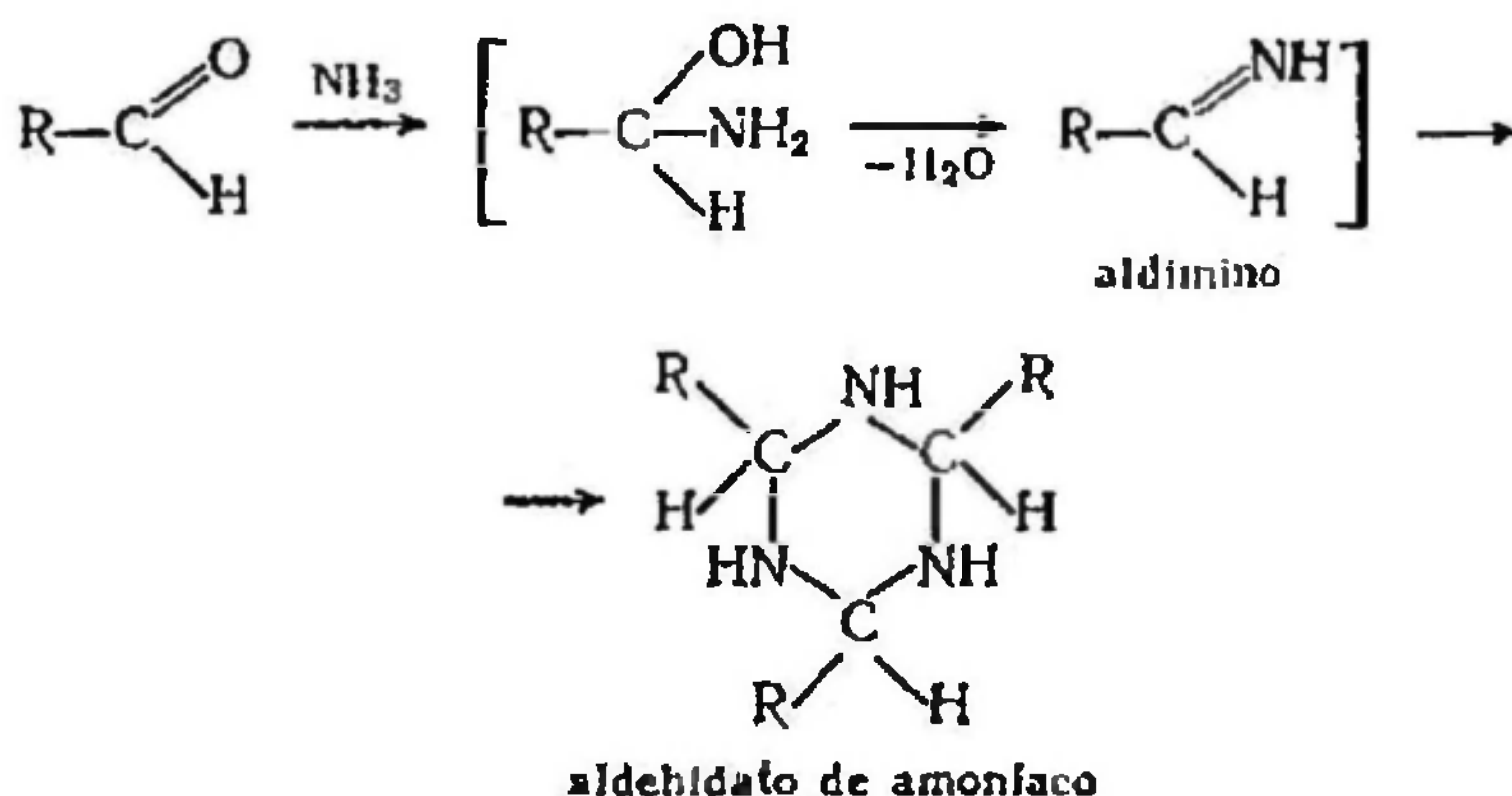
[1]) El prefijo *gemi*, proviene de la palabra "geminal" que quiere decir que dos grupos funcionales se encuentran en un átomo de carbono.

A las cetonas, no les son característica la reacción de interacción directa con los alcoholes para formar cetales que son compuestos similares a los acetales. Los cetales se forman fácilmente por esta reacción sólo con el alcohol metílico y con el etilenglicol. Frecuentemente, éstos se obtienen mediante la reacción con éteres del ácido ortofórmico:



6. Adición de los compuestos organomagnésicos (reactivo de Grignard), es una de las reacciones típicas de los aldehídos y cetonas. Esta reacción se estudia en el capítulo "Compuestos semiorgánicos" (véase § 134).

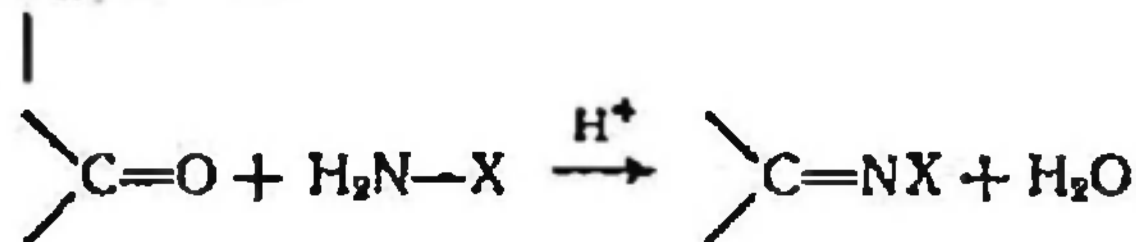
7. Adición del amoníaco. Esta es una reacción característica para muchos aldehídos. Primeramente se forman productos de la adición poco estables, rápidamente ocurre la deshidratación de éstos, formándose los *aldiminos*, y luego, la polimerización (trimerización), formándose los *aldehidatos de amoníaco*:



Bajo la acción de ácidos minerales diluidos estos compuestos se descomponen con desprendimiento de un aldehido en forma libre.

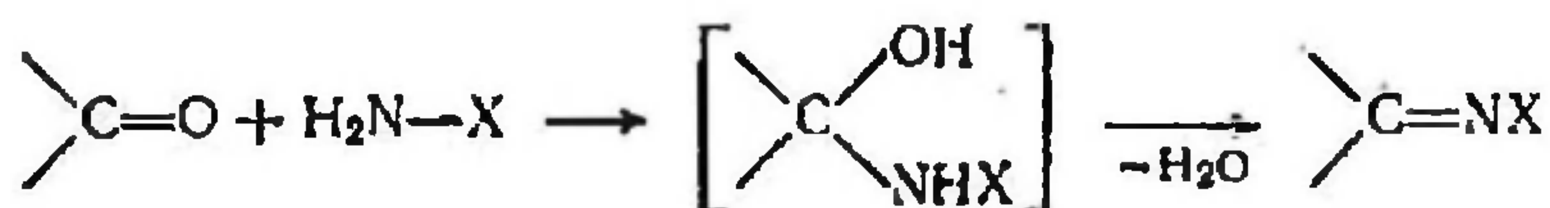
El transcurso de la reacción de las cetonas con el amoníaco es más complejo.

Reacciones de sustitución del oxígeno del grupo carbonilo. 1. A los aldehídos y cetonas les son características las reacciones con sustancias que contienen en la molécula el grupo NH_2. Como resultado se elimina agua y se forman derivados que contienen agrupación —C=N—X:
|

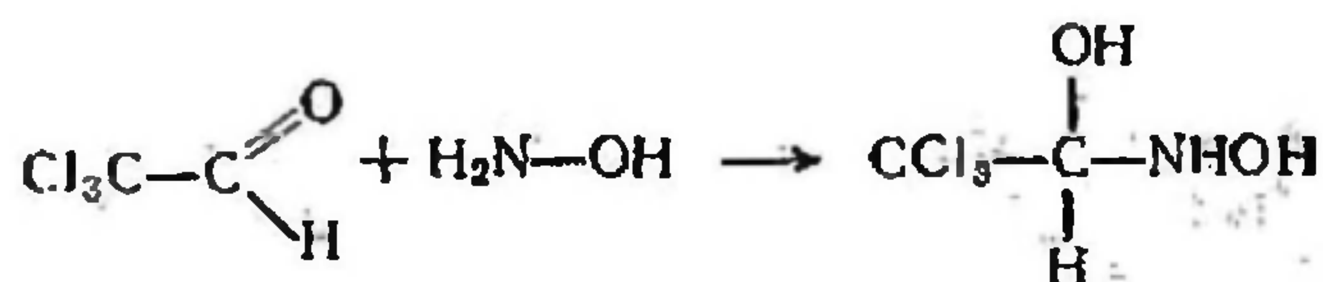


donde X = OH, NH_2 y otros.

A las reacciones de sustitución se pueden enfocar desde las mismas posiciones generales que a las reacciones de adición. Puede considerarse que inicialmente ocurre la adición corriente del reactivo al grupo carbonilo y luego se desprende agua:

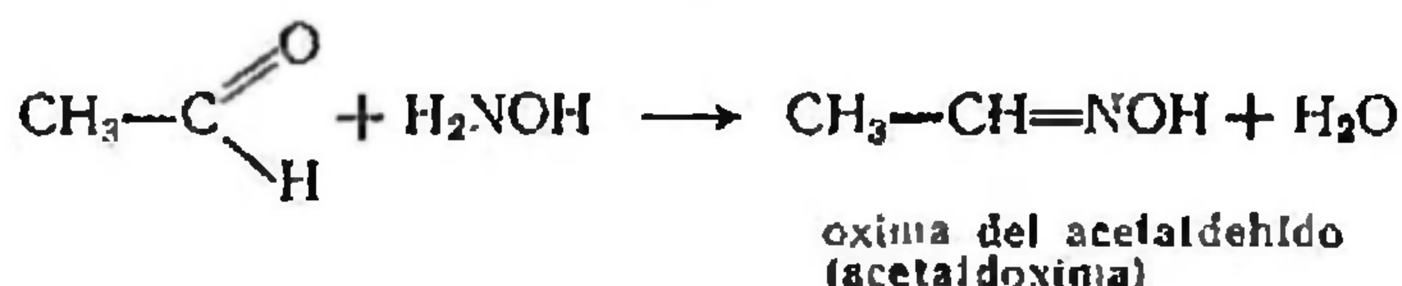


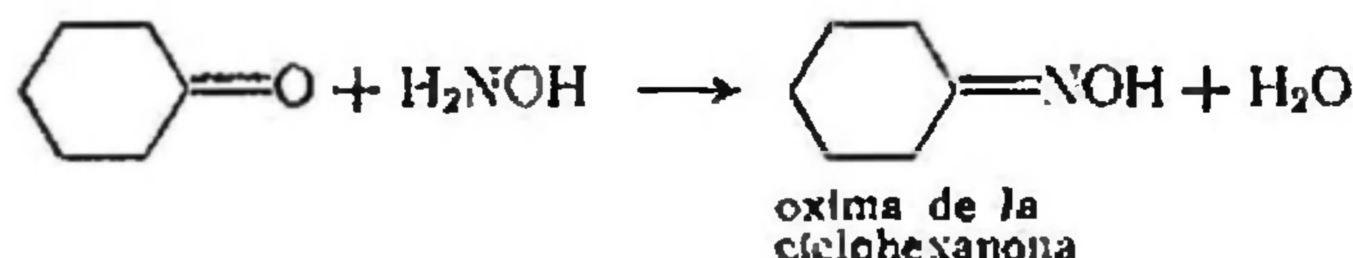
Este producto intermedio de la adición fue posible separarlo haciendo actuar hidroxilamina sobre el cloral:



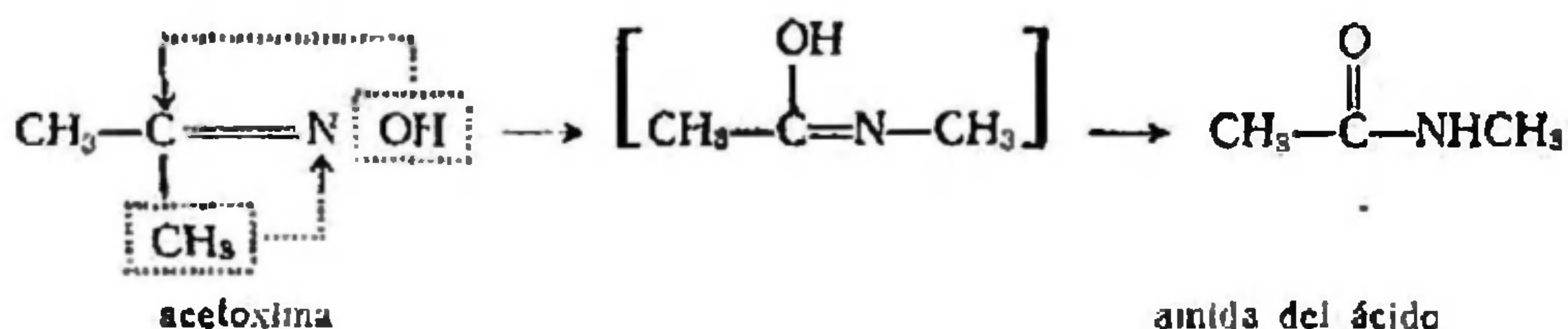
En la mayoría de los casos los productos intermedios de la adición inestables e imposibles de captarlos.

a) *Reacción con la hidroxilamina.* Al actuar la hidroxilamina sobre los aldehídos y cetonas, se forman oximas de los aldehídos (*aldoximas*) y de las cetonas (*cetoximas*):

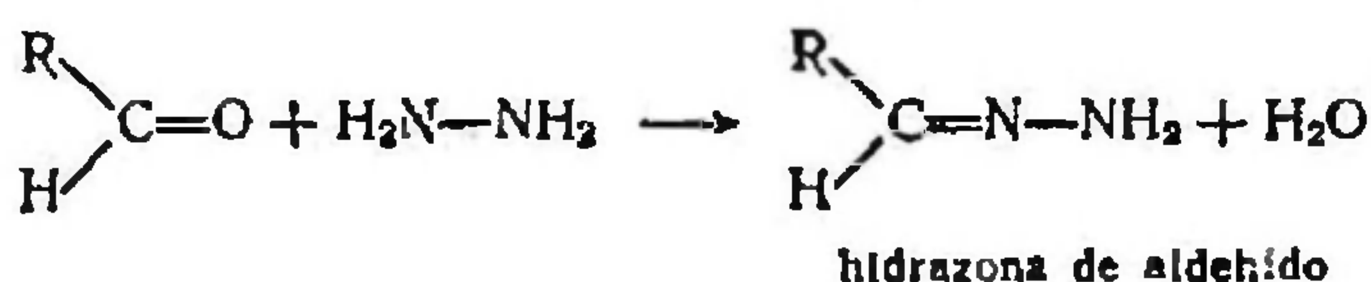




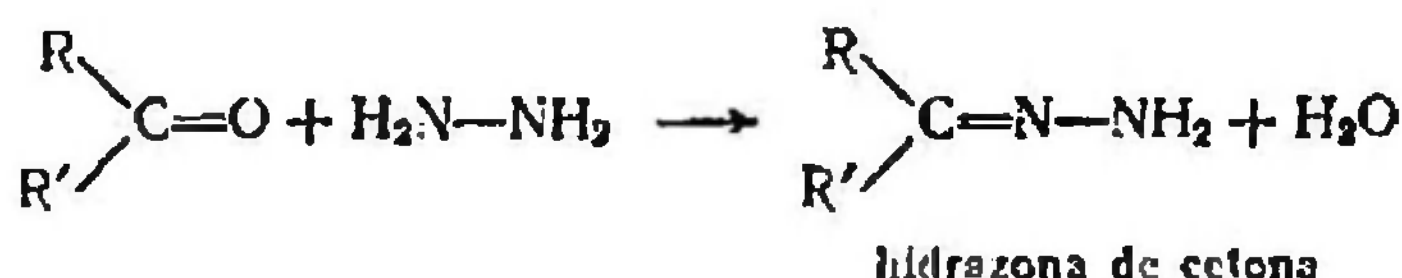
Las oximas de las cetonas son capaces de entrar en reacciones que alteran la estructura química, en la nombrada *transposición de Beckmann* (1886). Esta reacción transcurre en un medio ácido. Formalmente la reagrupación reside en que uno de los radicales de la oxima se traslada del carbono carbonílico hacia el nitrógeno y el hidroxilo pasa al carbono carbonílico. Ya que el hidroxilo que se encuentra en el doble enlace es inestable (la regla de Eltékov), el hidrógeno del grupo hidroxilo se desplaza hacia el nitrógeno y se forma un grupo carbonílico:



b) *Reacción con hidracina.* Como resultado de la acción de la hidracina sobre los oxocompuestos se forman *hidrazonas*:

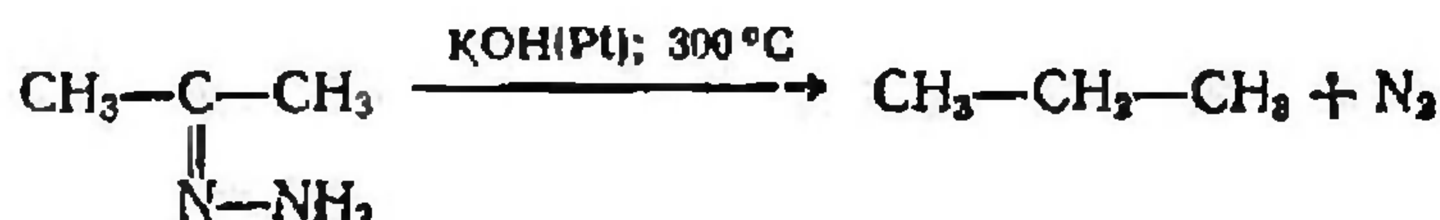


hidrazona de aldehído

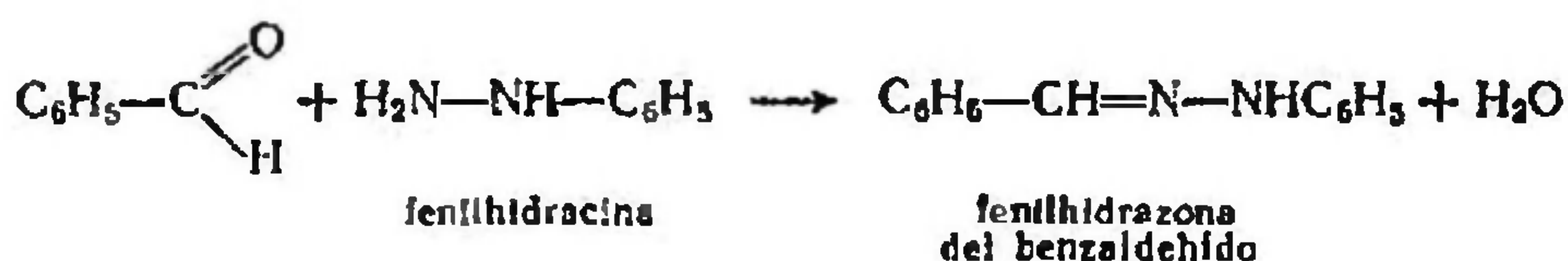


hidrazona de cetona

Al calentar las hidrazonas con potasio cáustico en presencia del Pt, se forman hidrocarburos y se desprende nitrógeno libre. Esta reacción fue descubierta casi simultáneamente por el científico ruso N. M. Kizhner (1911) y por el científico alemán L. Wolff (1912). Esta transformación se denomina *reacción de Kizhner — Wolff*:

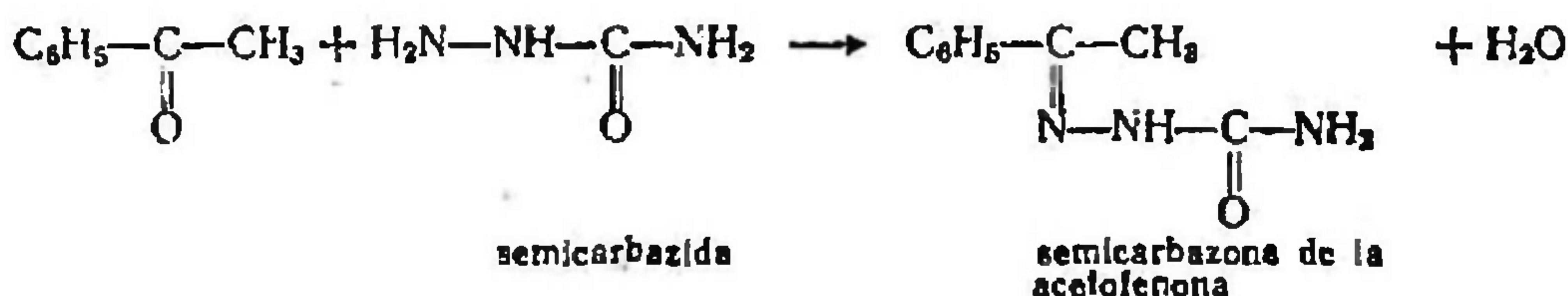


c) La *reacción con fenilhidracina* conlleva a la formación de *fenilhidrazonas*:



fenilhidracina — fenilhidrazona del benzaldehído

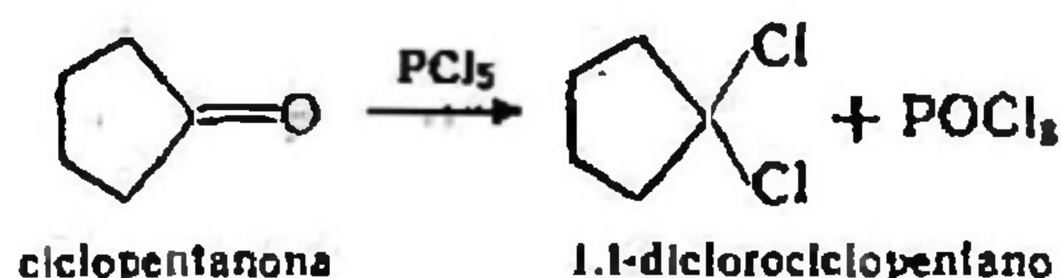
d) La *reacción con semicarbazida* da *semicarbazonas*:



semicarbazida — semicarbazona de la acetofenona

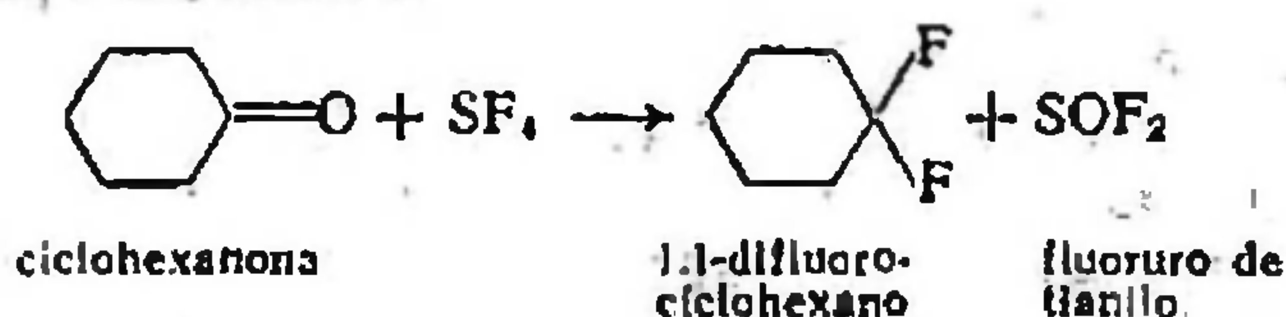
Las oximas, hidrazonas, fenilhidrazonas y semicarbazonas son sustancias sólidas cristalinas, con temperaturas de fusión características. Esta propiedad se emplea para la identificación de los aldehídos y cetonas.

2. Sustitución del oxígeno carbonílico por el cloro. La reacción se realiza con ayuda del pentacloruro de fósforo:



ciclopentanona — 1,1-diclorociclopentano

3. Sustitución del oxígeno por el flúor mediante la reacción con el tetrafluoruro de azufre:



Reacción de polimerización. En la polimerización de los aldehídos ocurre una ruptura del doble enlace del grupo carbonilo y el átomo de oxígeno de una molécula se une con el átomo de carbono carbonílico de otra. Como resultado pueden formarse productos lineales y cíclicos. Así, al asentarse una solución acuosa de formaldehído, poco a poco se va desprendiendo un precipitado blanco. Este es un polímero lineal, el *paraformo* o *polioximetileno*:

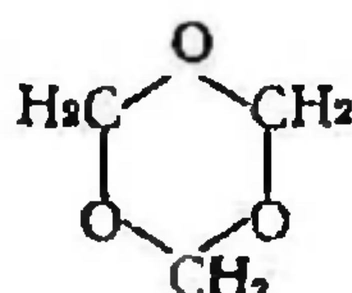


$$nCH_2{=}O + H_2O \longrightarrow HOCH_2[-OCH_2-]_{n-2}OCH_2OH$$

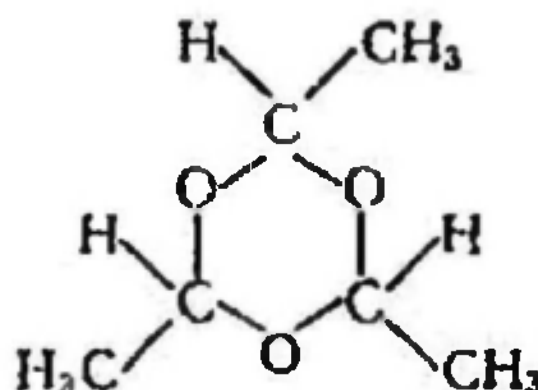
$$n = 10 - 50$$

Al calentar el paraformo hasta 150 °C, se desprende el formaldehído monomérico. En la actualidad se ha aprendido a realizar la polimerización con formación de un material de alto peso molecular valioso; el *poliformaldehído*.

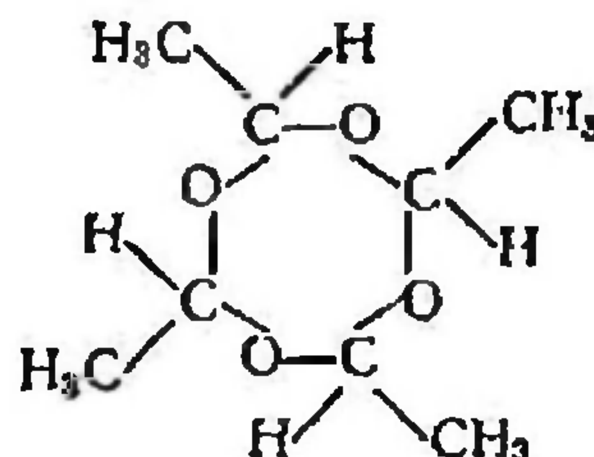
Si calentamos el formaldehído con un ácido diluido, ocurre su polimerización, formándose el *trioximetileno* cíclico:



El aldehído acético, bajo la acción de los ácidos (H_2SO_4 y HCl), forma el trímero cíclico, nombrado *paraldehído*, y el tetrámero, metaldehído. ("alcohol seco"). Este último se forma al efectuarse la polimerización del aldehído acético a una temperatura inferior a 0 °C.



paraldehído
(punto de fusión, 10 °C;
punto de ebullición, 124 °C)



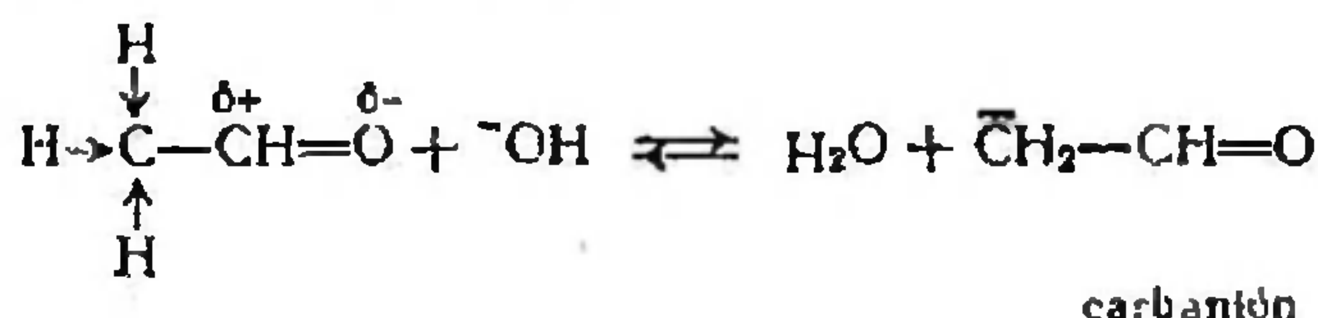
metaldehído
(punto de sublimación, 112 °C)

Al calentar estos polímeros en presencia de ácidos minerales diluidos, éstos se despolimerizan, formando el aldehído acético inicial.

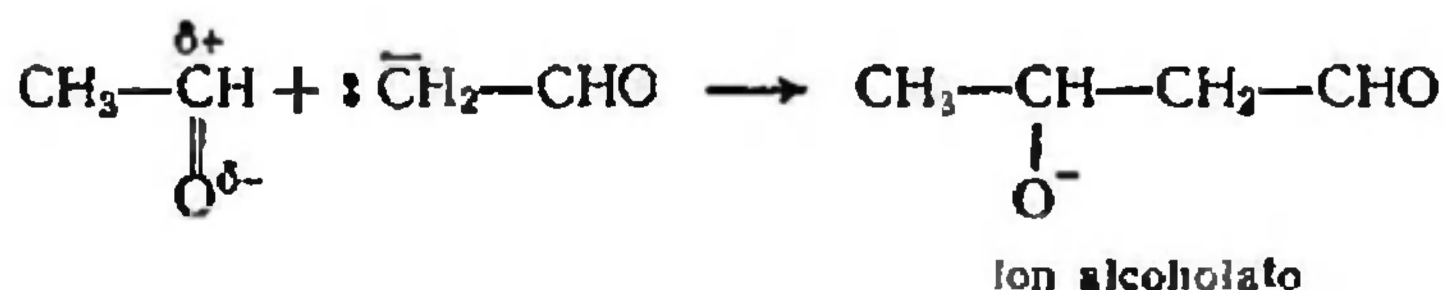
Los aldehídos aromáticos que poseen el grupo aldehído unido directamente al núcleo bencénico, no se polimerizan. Los compuestos que contienen el grupo aldehído alejado del núcleo bencénico, se comportan de forma similar a los aldehídos alifáticos.

Reacción de condensación. En las moléculas de los aldehídos y cetonas los átomos de hidrógeno que están en el carbono vecino al grupo carbonilo (posición α), bajo la influencia del grupo carbonilo adquieren una carga positiva parcial lo que les da la capacidad de desprenderse en forma de protón. Aldehido o cetona se convierte en carbanión. Por eso los aldehídos y cetonas son capaces de entrar en reacciones de condensación, que transcurren por el mecanismo de adición nucleofílica. Como resultado de la condensación se forman nuevos enlaces carbono-carbono.

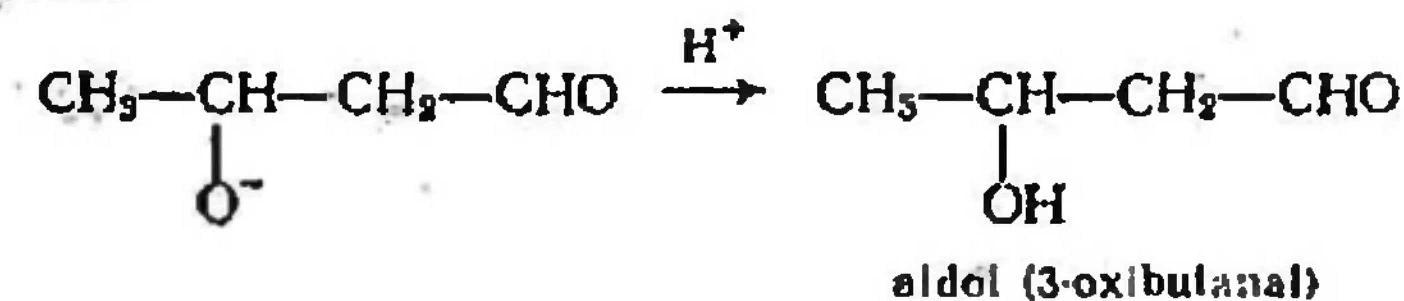
1. Condensación de los aldehídos con aldehídos. En la reacción participa una molécula con el grupo carbonilo (*componente carbonílico*) y otra molécula con hidrógeno α (*componente metilénico*). Al actuar una base sobre la molécula del compuesto carbonílico, ésta se transforma en carbanión (el ion hidroxilo aisla el protón del átomo de carbono α):



El carbanión que se forma es un agente nucleofílico. El reacciona con el grupo carbonilo de otra molécula de oxocompuesto por el esquema general de las reacciones con reactivos nucleofílicos:



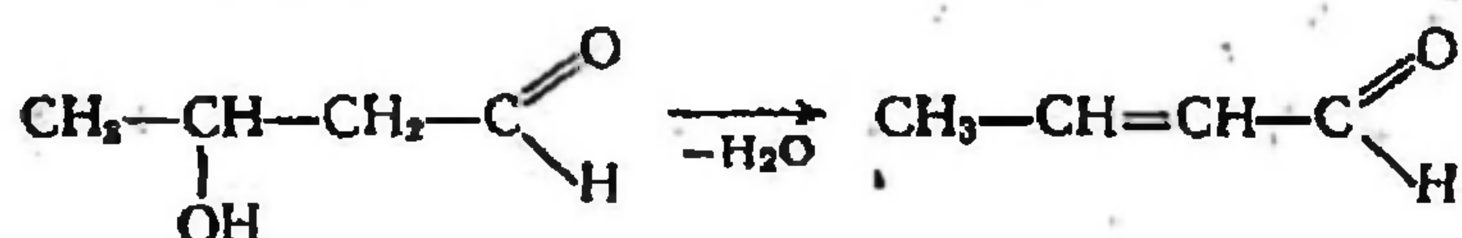
El ion alcoholato arranca un protón del agua, formando β-oxialdehídos:



El producto de la condensación de dos moléculas de aldehído acético se nombra *aldol* (que es la abreviatura de la palabra "aldehído-alcohol"), que indica la presencia en la molécula de dos grupos funcionales: el aldehído y el hidroxilo. La reacción descrita lleva el nombre de *condensación aldólica*.

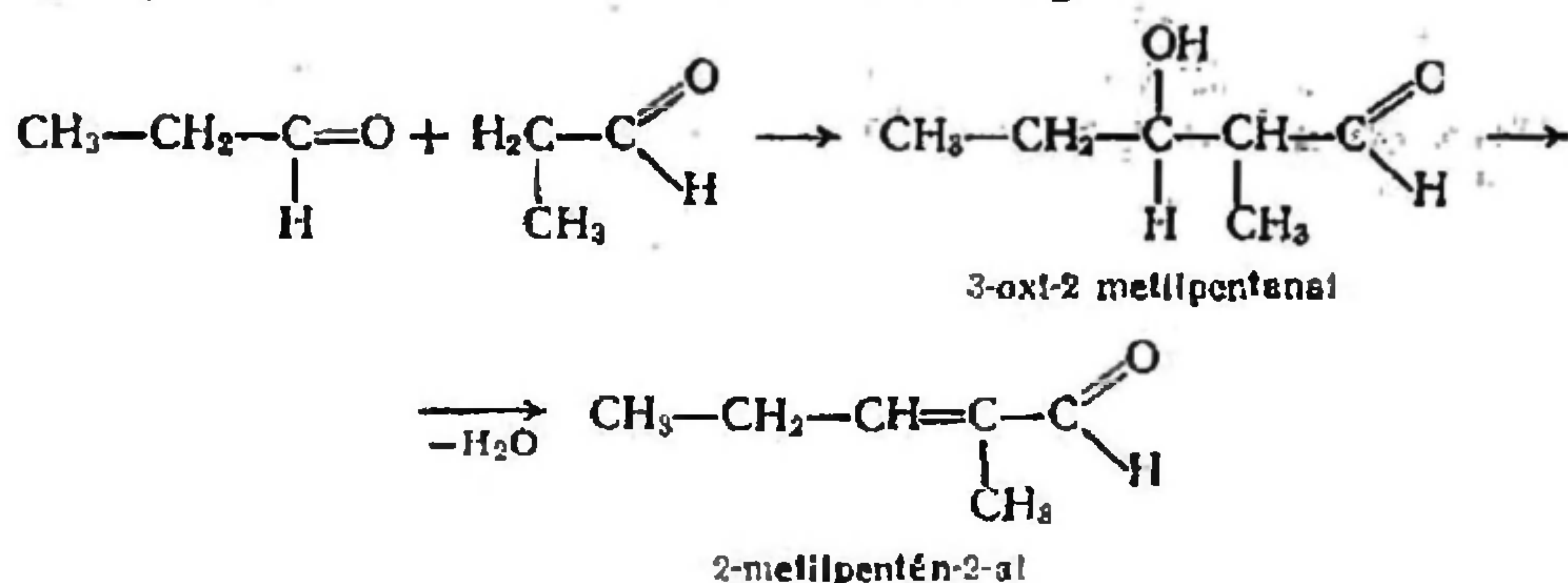
Si el aldehído no contiene hidrógeno α, por ejemplo, el $(CH_3)_3C—CHO$, Ar—CHO y otros, entonces la condensación aldólica no se verifica.

Al calentarse, el aldol es capaz de perder el agua y transformarse en un *aldehído crotónico* (buten-2-al):

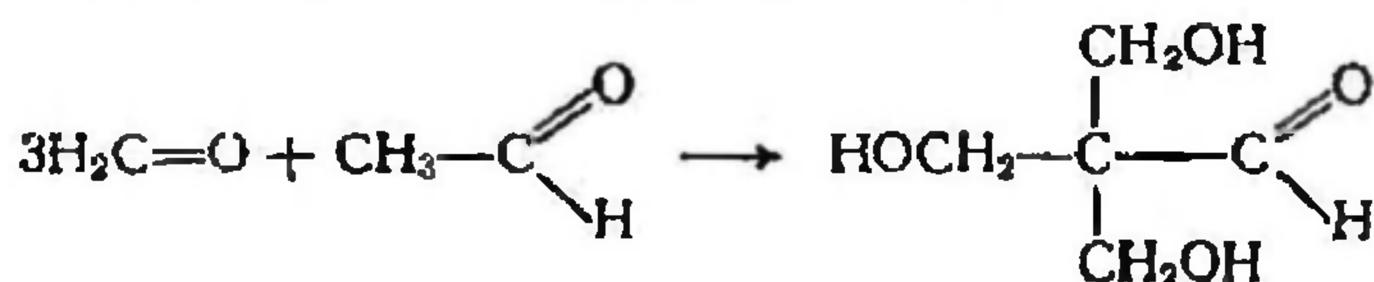


La reacción de condensación con desprendimiento del agua y la formación de un compuesto carbonílico no saturado obtuvo el nombre de *condensación crotónica.*

Al igual que el aldehído acético, se condensan sus homólogos, siempre por medio de los átomos α de hidrógeno:

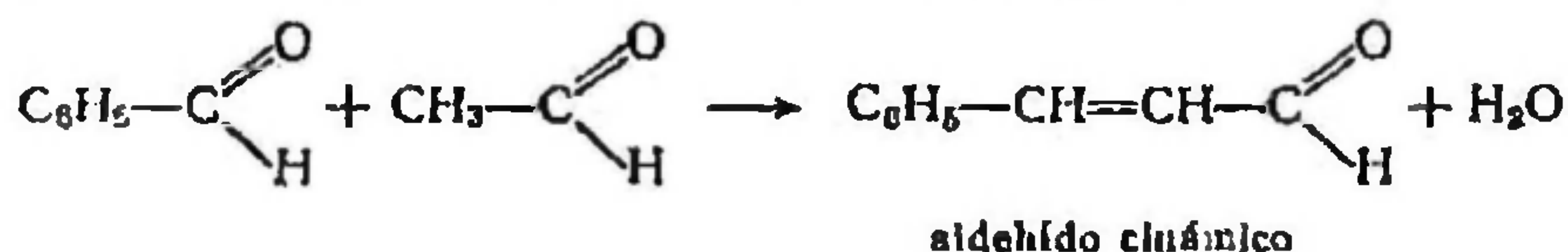


Los compuestos que se forman, contienen doble enlace carbono-carbono en *conjugación* con el doble enlace carbono-oxígeno. Son ventajosos especialmente energéticamente. En esto reside la facilidad con que transcurre esta reacción.
En la reacción entran también moléculas de otros aldehídos. Así, para el formaldehído es característica la condensación con otros aldehídos, formandose aldoles poliatómicos:



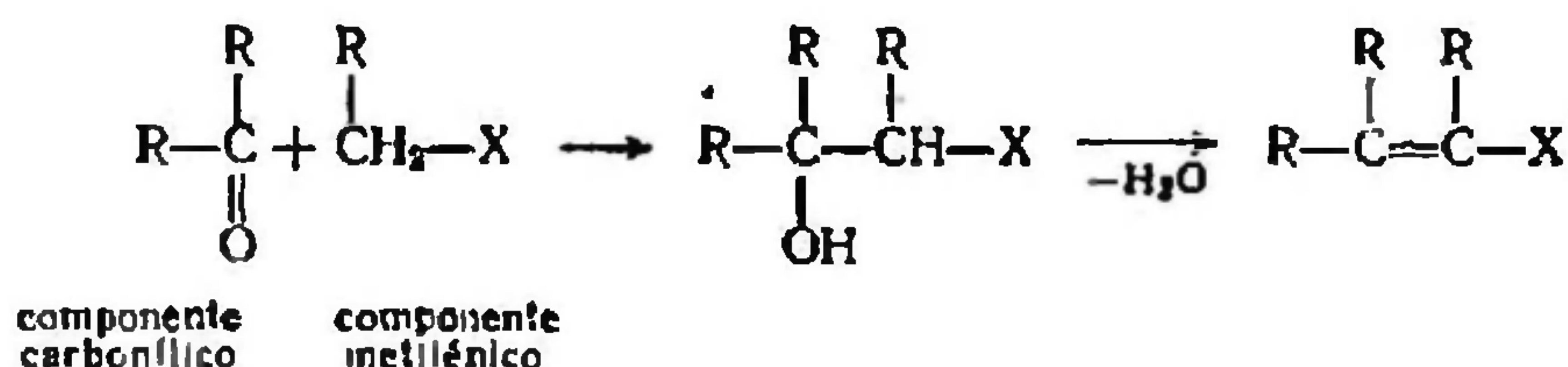
Esta reacción transcurre bajo la influencia de carbonatos de metales alcalinos (K_2CO_3, Na_2CO_3).

Los aldehídos aromáticos contienen un grupo aldehído en el núcleo y no pueden condensarse entre sí a causa de la ausencia del hidrógeno α. Con los aldehídos alifáticos que contienen hidrógeno α, ellos entran en condensación crotónica:



Existen gran cantidad de reacciones afines, en las cuales la partícula carbanión se forma no de los aldehídos y cetonas, sino

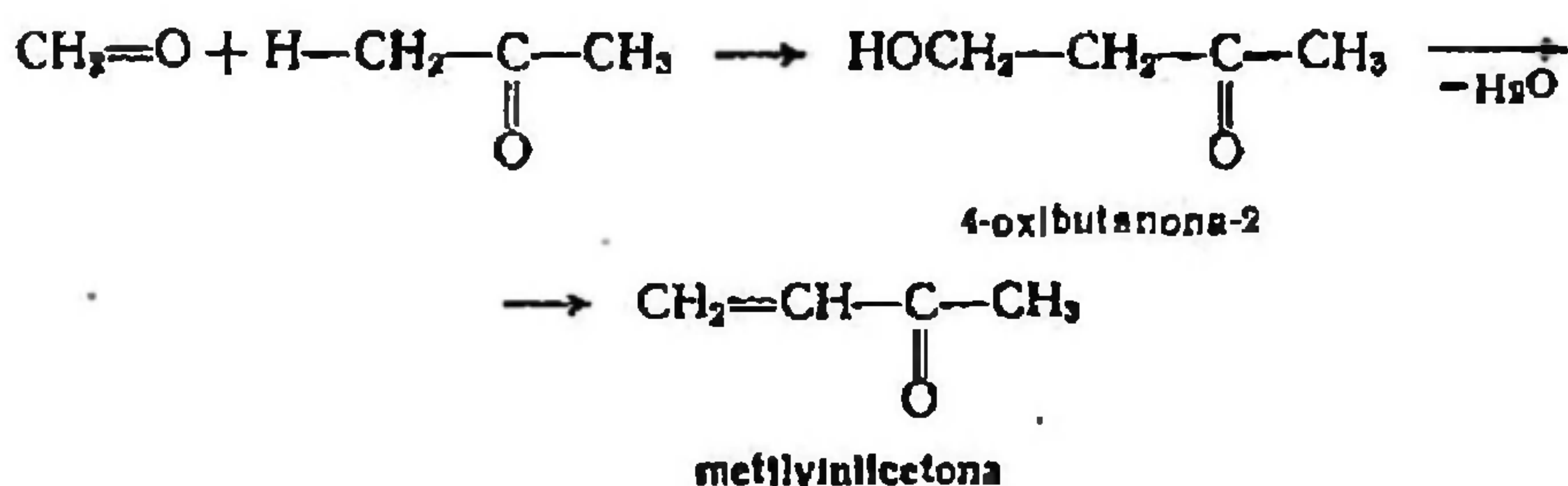
de otros compuestos, por ejemplo, de tales como los nitrocompuestos, nitrilos, ésteres y otros. En forma general estas reacciones pueden representarse así

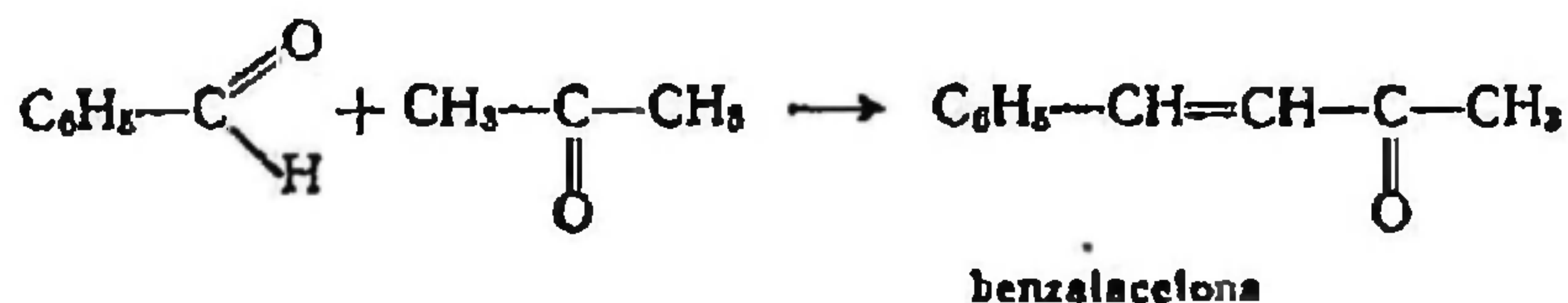


donde X puede ser grupo $—NO_2$, o —CN, o —COOR y otros.

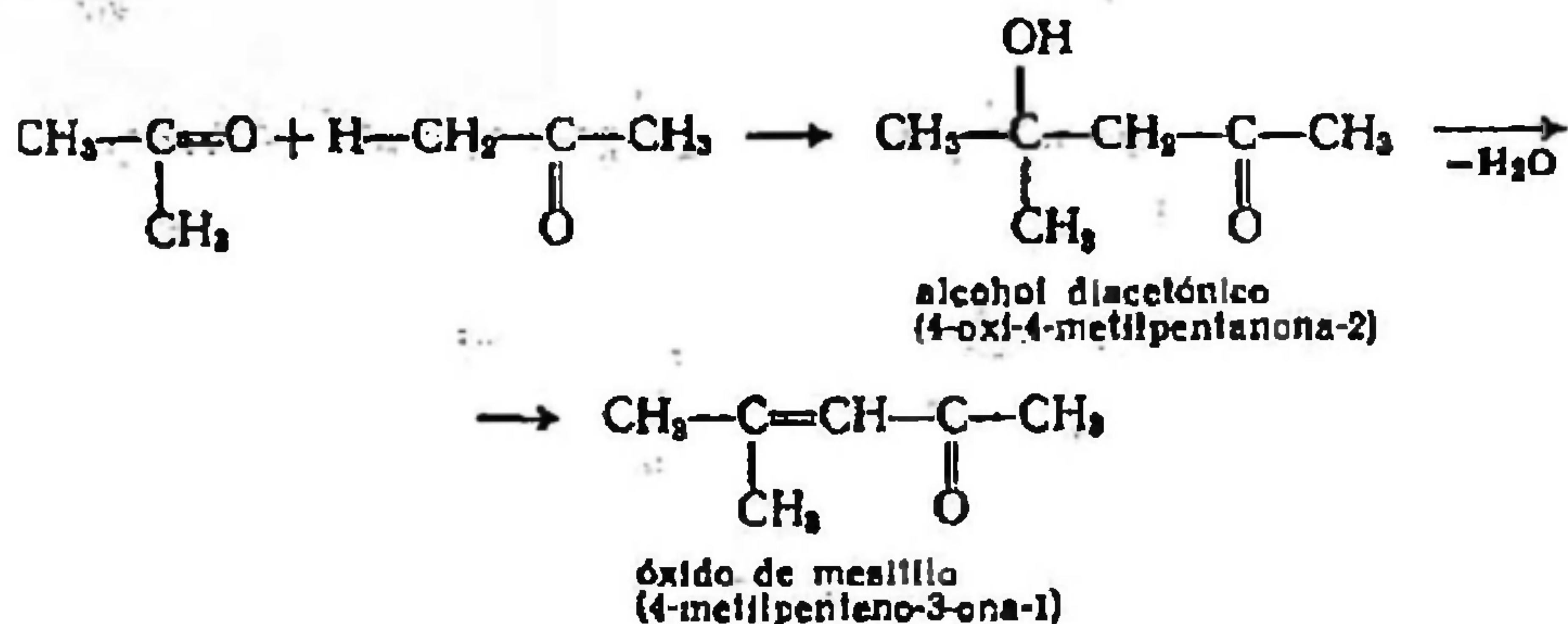
Como regla, estas reacciones transcurren en presencia de *bases fuertes* (álcalis, alcoholatos, amida de sodio y otros), necesarios para la formación del carbanión a partir del componente metilénico.

2. Condensación de los aldehídos con las cetonas. En esta reacción, las cetonas entran en calidad de componente metilénico, ya que el grupo oxo de las cetonas es menos activo que el de los aldehídos:



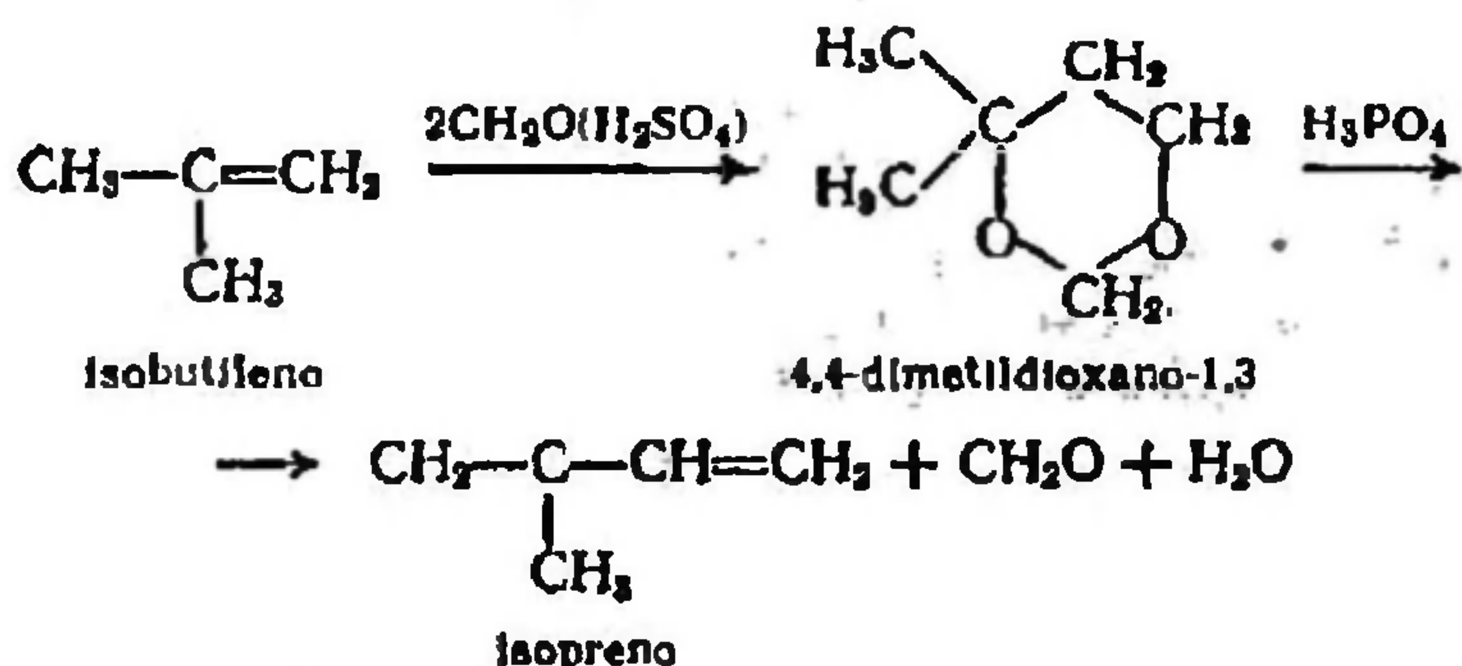


3. Condensación de las cetonas con cetonas. Las cetonas más activas son capaces de condensarse por analogía con los aldehídos:

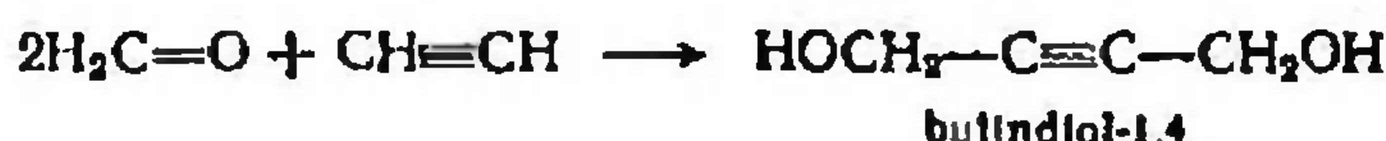


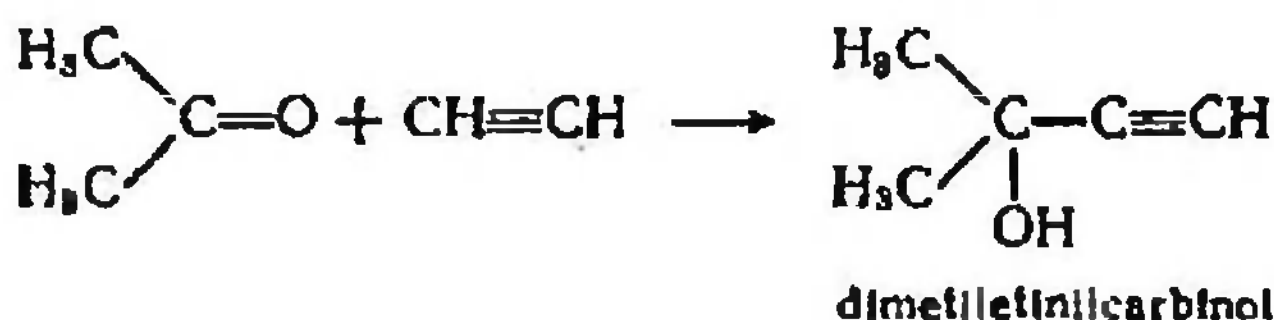
4. Condensación de los aldehídos y cetonas con los hidrocarburos.

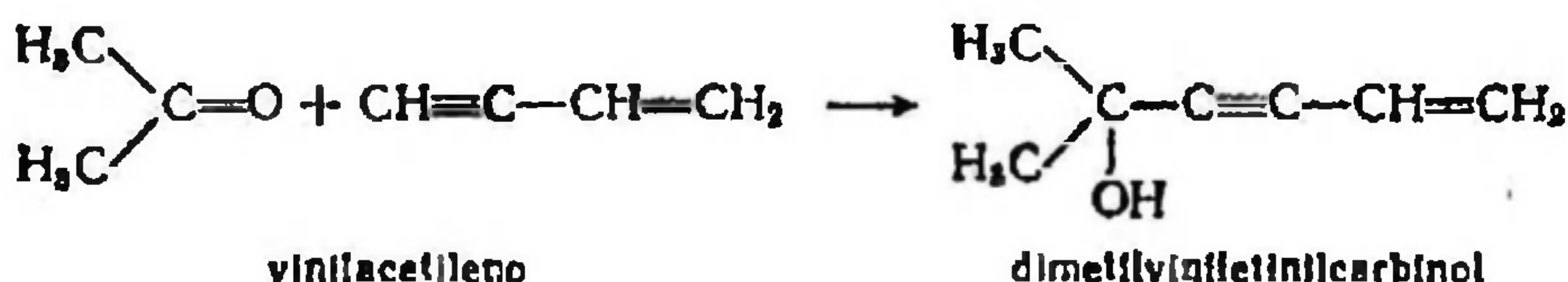
a) Condensación con los alquenos. Al interaccionar un exceso de formaldehido con isobutileno en presencia del ácido sulfúrico se forma el 4,4-dimetildioxano-1,3. Esta sustancia es interesante, porque de ella puede obtenerse, bajo la acción del ácido fosfórico (200 °C), el *isopreno* que es un producto técnico importante:



b) Condensación con el acetileno y los alquinos-1. La reacción transcurre en presencia de álcalis cáusticos polvorizados o alcoholatos de los metales alcalinos (*reacción de Favorski*):



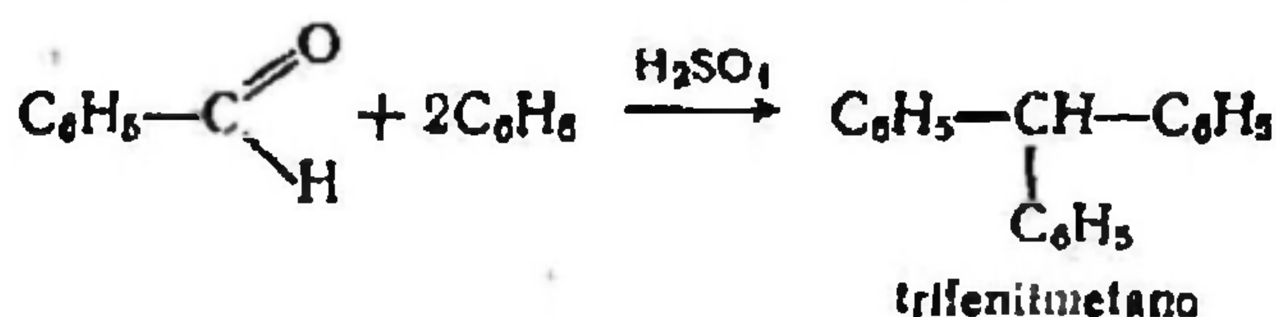




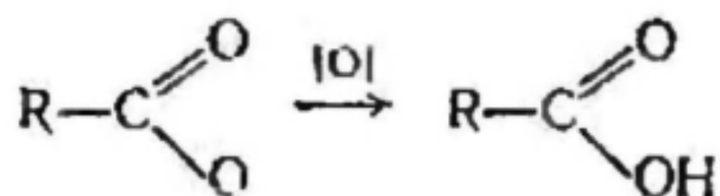
Los alcoholes acetilénicos que se obtienen por estas reacciones sirven como sustancias iniciales en diferentes síntesis.

c) Condensación con los hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos en la condensación con los aldehídos dan compuestos de la serie de los difenil- y trifenilmetano:

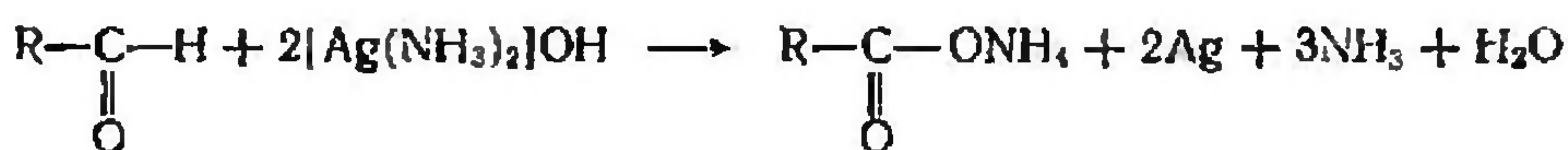




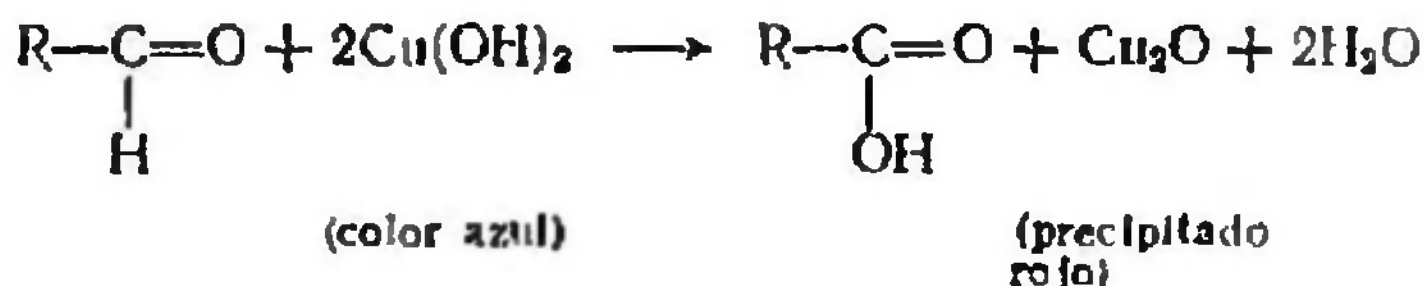
Oxidación de los aldehidos y cetonas. Los aldehidos y cetonas se comportan de forma diferente ante la acción de los oxidantes. La presencia del hidrógeno en el grupo aldehido condiciona la facilidad de oxidación de este grupo hasta el carboxilo, como resultado se obtienen ácidos con el mismo número de átomos de carbono en la molécula:



Los aldehidos se oxidan por la acción de oxidantes débiles, por ejemplo, con una solución amoniacal de óxido de plata, que contiene un compuesto complejo $[Ag(NH_3)_2]OH$. Durante la reacción en la superficie de un recipiente de cristal se deposita una capa de plata metálica, o sea, un espejo:

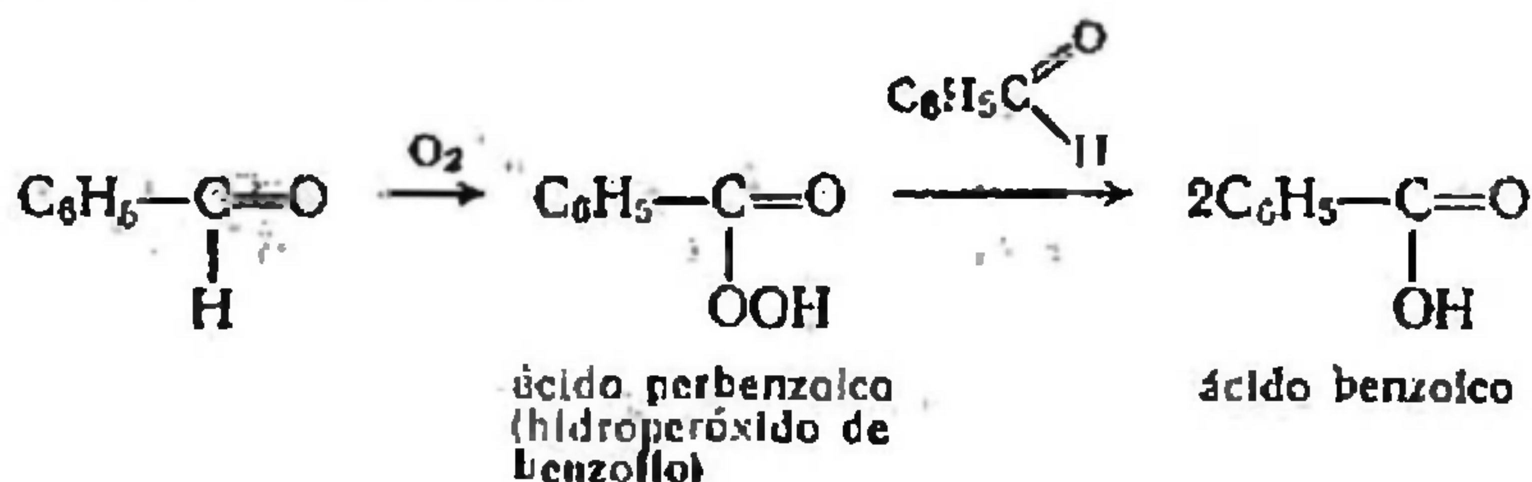


Esta reacción, al igual que las reacciones de reducción del licor de Fehling o el hidróxido de cobre recién precipitado, se emplean para la identificación de los aldehidos:



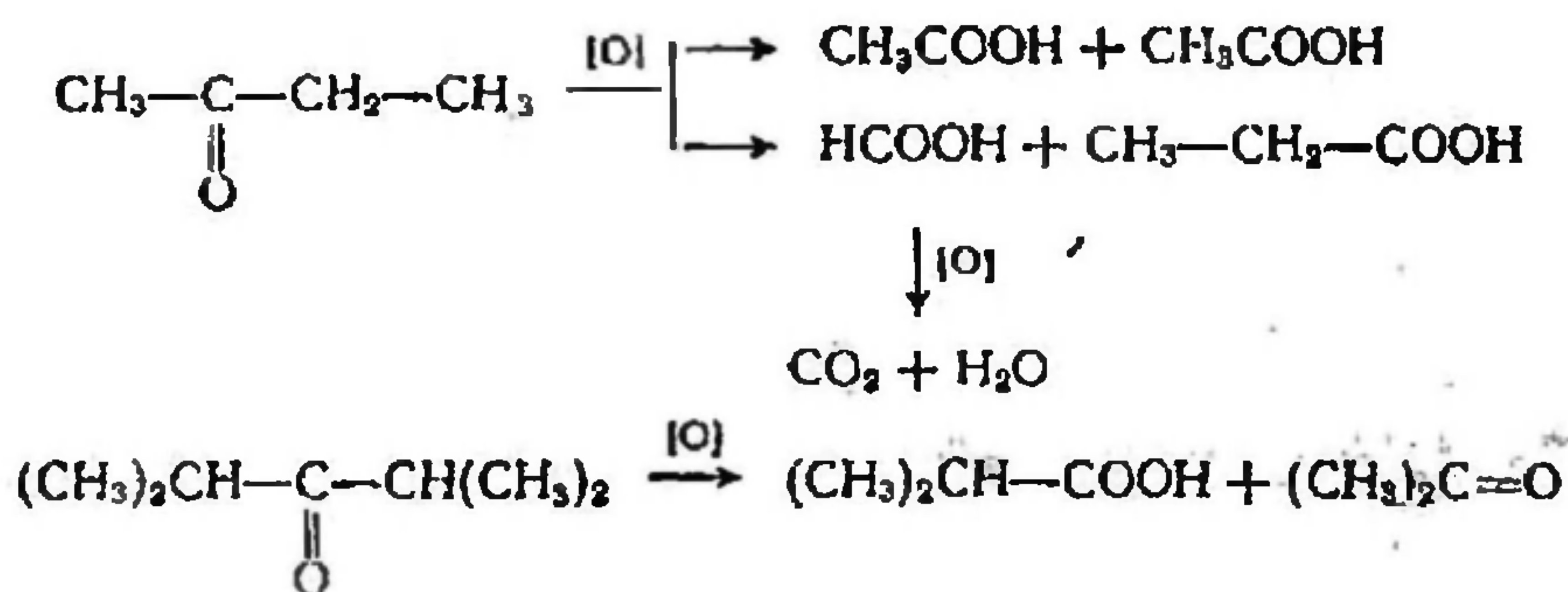
Las cetonas no dan este tipo de reacciones.

Muchos aldehidos se oxidan fácilmente por el oxígeno del aire. En calidad de productos intermedios se forman compuestos peroxídicos, los perácidos. La oxidación del benzaldehído es la que mejor ha sido estudiada:

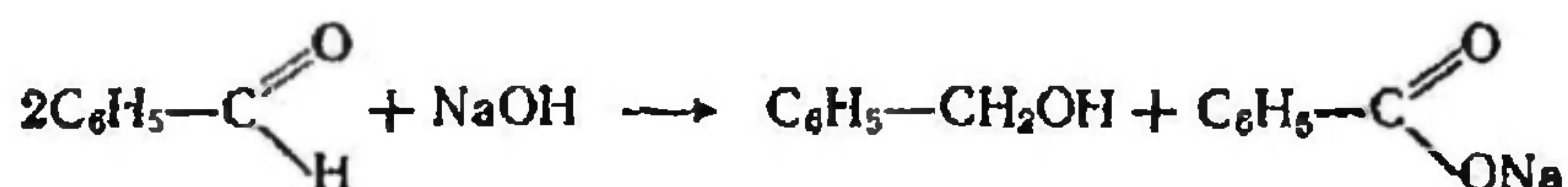


Las cetonas se oxidan con mucha mayor dificultad, ellas son resistentes a los oxidantes fuertes y al oxígeno del aire. La acción de oxidantes fuertes en condiciones severas sobre las cetonas provoca la ruptura del enlace carbono-carbono, formándose, como resultado, mezclas de diferentes productos (ácidos y cetonas) con menor número de átomos de carbono que tiene la cetona inicial.

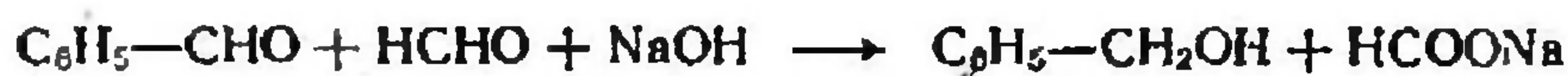
Por los productos de la oxidación puede juzgarse sobre la estructura de la cetona inicial:



Para los aldehídos que no tienen en la molécula hidrógeno α, es característica la *reacción de Cannizzaro* (1853), o sea, la oxidación de una molécula por medio de otra al actuar álcalis concentrados (una molécula de aldehído se oxida hasta el ácido, mientras que otra se reduce al alcohol):

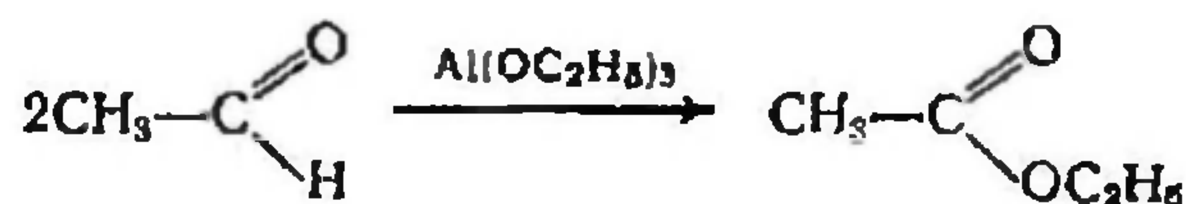


En la reacción de Cannizzaro "cruzada", estudiada por V. M. Rodiónov, participa una mezcla de un aldehído superior con el formaldehído:



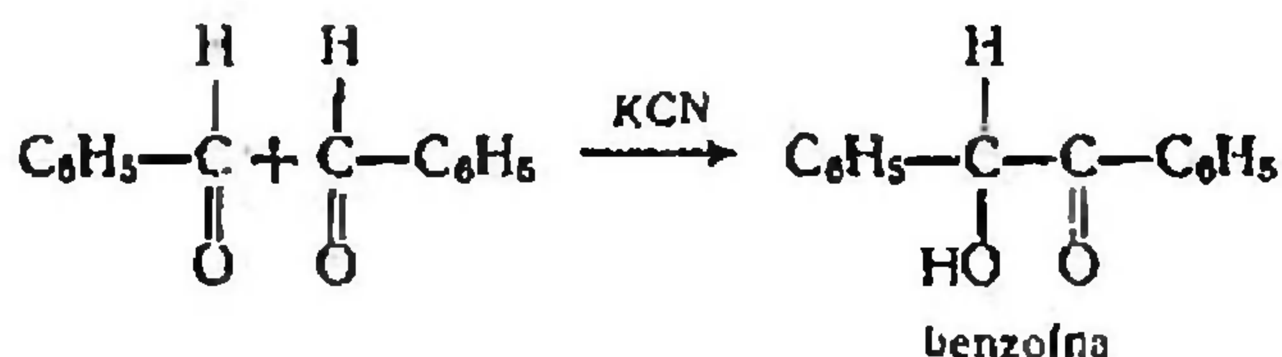
En esta reacción el aldehido aromático se reduce y el formaldehído se oxida.

Los aldehidos alifáticos, que contienen hidrógeno α, bajo la acción de álcalis, se comportan de otra manera: primeramente se condensan hasta aldoles, de los cuales después se forman compuestos de alto peso molecular. Sin embargo, bajo la acción del etilato de aluminio, es posible la transformación de oxidorreducción similar a la que estudiamos anteriormente (*reacción de Tischenko*, 1906). De esta manera se forman ésteres:

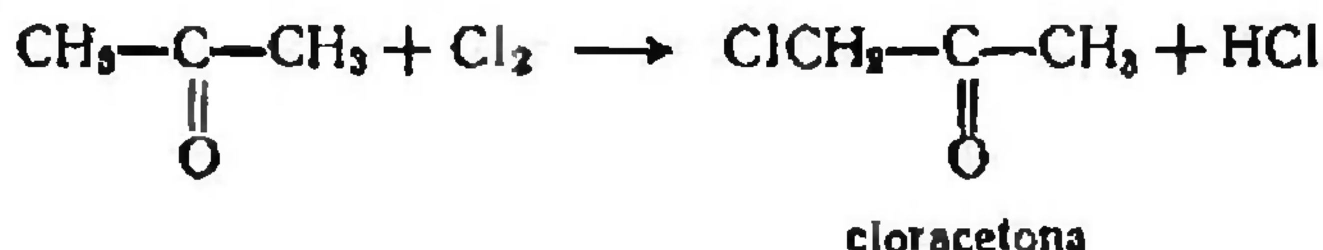


Para el benzaldehído es característica la *condensación benzoica* (N. N. Zinin, 1839). Bajo la acción del cianuro de potasio el al-

dehído al calentarse en una solución alcohólica da la *benzoína*:



Otras reacciones. Como ya se ha señalado al estudiar la reacción de condensación, el grupo carbonilo aumenta la movilidad de los hidrógenos α en la molécula. Así, el hidrógeno α fácilmente se sustituye por un halógeno (cloro, bromo, yodo):



En los compuestos obtenidos el halógeno en posición α, también se caracteriza por gran actividad. Al analizar las propiedades químicas de los aldehídos y cetonas, se ha señalado similitud que está condicionada por la existencia en las moléculas de estos compuestos del grupo carbonilo. Sin embargo, entre ellos existen también diferencias, principalmente con relación a los oxidantes. Sólo los aldehídos dan una reacción coloreada con la solución de fucsina en ácido sulfúrico. Para los aldehídos es característica la reacción de polimerización.

§ 85. Representantes más importantes de los aldehídos y cetonas. El *formaldehído* (*aldehído fórmico, metanal*) es un gas con olor irritante. Se forma en la combustión incompleta de muchas sustancias orgánicas. El humo siempre contiene huellas de formaldehído, con esto se explica su acción conservadora en las carnes ahumadas y en los productos de pescado.

En la industria el formaldehído se obtiene del metanol, haciendo pasar los vapores del alcohol junto con el aire sobre un catalizador de cobre (o de plata). Menor importancia tiene el método de oxidación incompleta del metano.

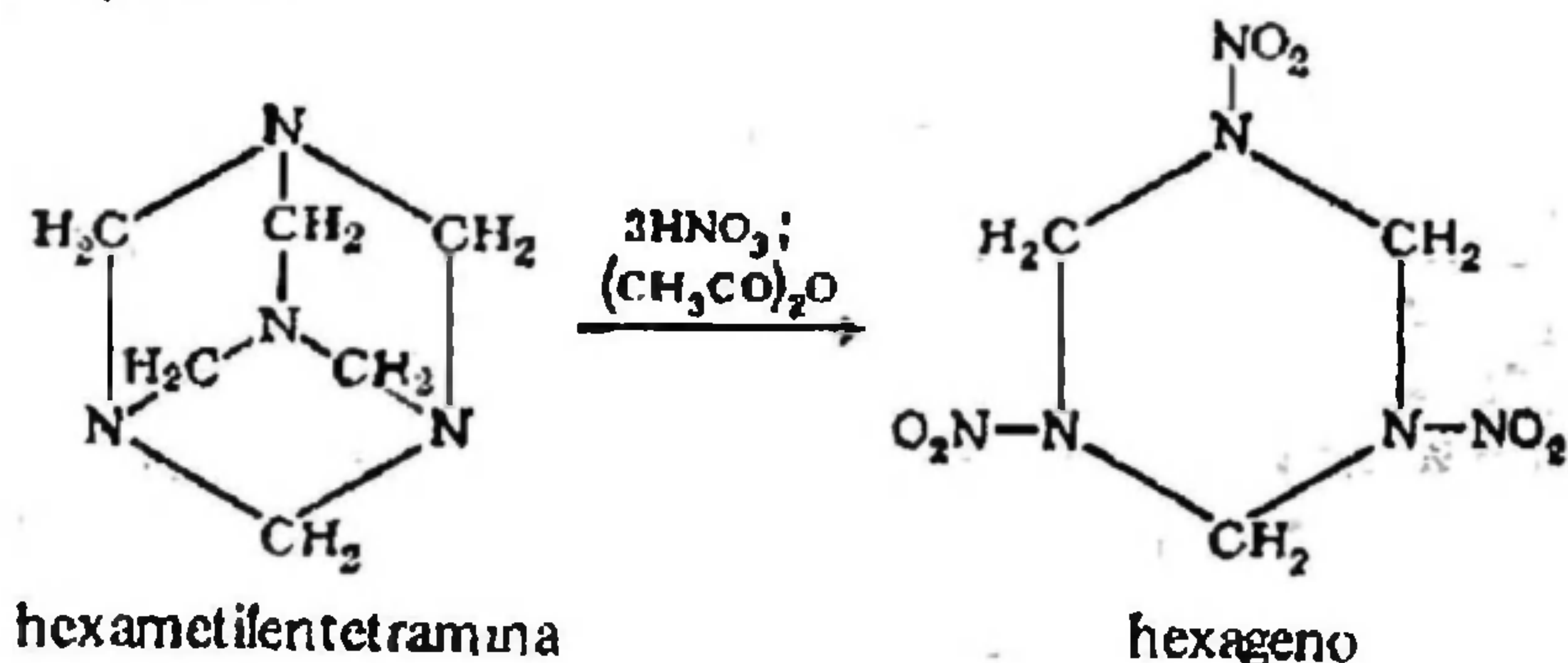
El formaldehído se almacena en forma de solución acuosa al 40% que recibe el nombre de *formol*, o en forma de compuestos sólidos, como son el *trioxano* $(CH_2O)_3$, y el *paraformaldehído* $(CH_2O)_n$.

La ausencia del radical orgánico en la molécula del formaldehído, influye en sus propiedades químicas. Así, a diferencia de otros aldehídos, el formaldehído da con el amoníaco, el compuesto cíclico *hexametilentetramina* (*urotropina*):



Esta reacción fue descubierta por A. M. Bútlerov (1860). La urotropina es una sustancia cristalina con una temperatura de

fusión de 230 °C. Se utiliza como sustancia medicinal y en grandes cantidades en la producción de polímeros. La acción del ácido nítrico sobre la urotropina da el *hexógeno*, que es una sustancia explosiva potente:

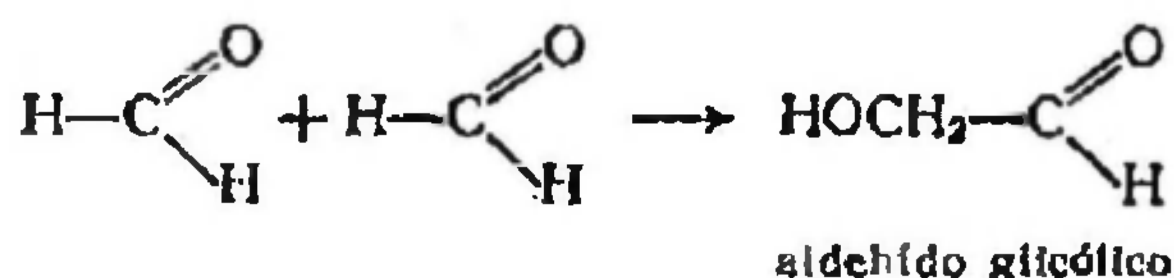


hexametilentetramina hexageno

Al formaldehído también le es característica la reacción de Cannizzaro (véase § 84):



Bajo la acción del hidróxido de calcio, el formaldehído entra en la reacción de condensación aldólica:



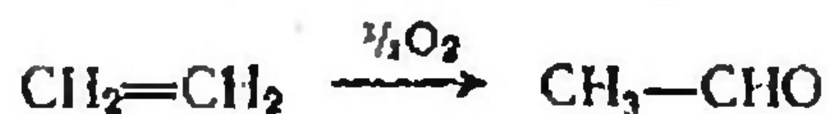
aldehído glicólico

Luego el aldehído glicólico se condensa en un monosacárido.

La reacción del formaldehído con los fenoles fue estudiada en el § 72.

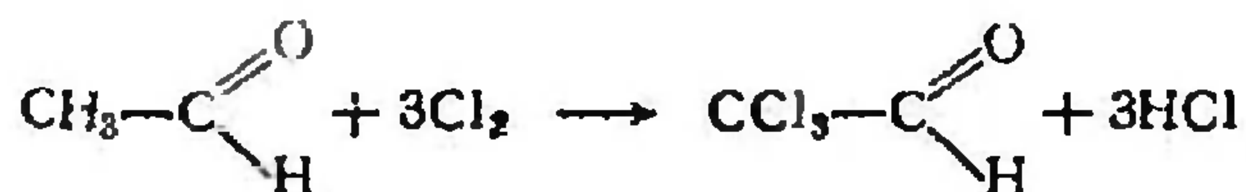
El formaldehído se utiliza ampliamente en diversas síntesis. El posee toxicidad para los microorganismos, por esto se emplea como medio desinfectante, por ejemplo, para corroer las semillas antes de sembrar (destruye las esporas). El formaldehído se utiliza en la industria de las pieles (curtido de las pieles), en la conservación de preparados anatómicos, etc.

Acetaldehído (*aldehído acético, etanal*) es un líquido que ebulle fácilmente, con olor a hojarazca verde. En la industria se obtiene del etileno por la reacción de Kúcherov (véase § 37), por oxidación del alcohol etílico, y mediante la isomerización del óxido de etileno (véase el esquema 5). El método industrial moderno es la oxidación catalítica del etileno por el oxígeno del aire en presencia de un catalizador de paladio ($PdCl_2$):



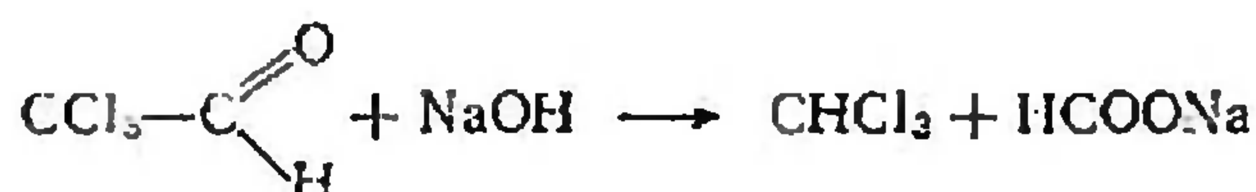
El acetaldehído se utiliza para la obtención del ácido acético, del etilacetato (condensación por el método de Tíschenko), del metaldehído (del "alcohol seco"), del paraldehído, y también del alcohol etílico.

Al actuar sobre el aldehido un exceso de cloro, se obtiene el cloral:



El *cloral* es un líquido cuyo punto de ebullición es 98 °C, con el agua forma un hidrato estable, el *hidrato de cloral* $CCl_3CH(OH)_2$ (véase § 84), que es una sustancia cristalina (punto de fusión, 57 °C). Este es uno de los raros ejemplos de estabilidad de los dioles *geminales*.

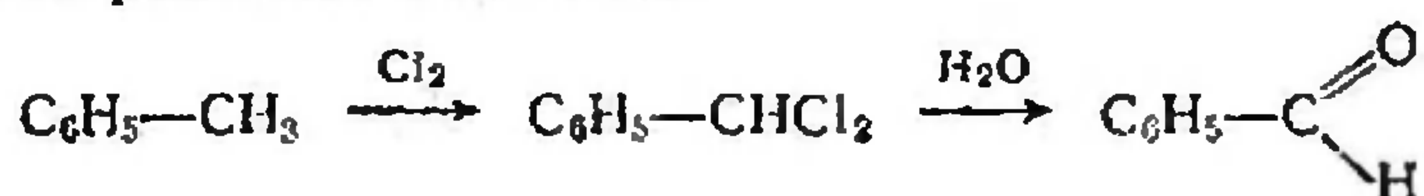
Al actuar sobre el cloral una solución acuosa alcalina, ocurre la desintegración del enlace carbono-carbono y se forma el cloroformo:



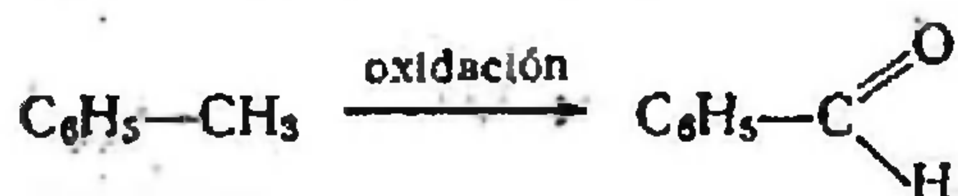
Esta reacción se emplea en la industria para obtener cloroformo del acetaldehído o del alcohol etílico. Primeramente, el alcohol, bajo la acción del hipoclorito de calcio (cloruro de cal), se oxida hasta el acetaldehído, el cual mediante la cloración posterior se convierte en cloral, y el medio alcalino de la reacción hace posible su desintegración y la formación del cloroformo.

Benzaldehído es un líquido aceitoso, incoloro, con olor a almendras amargas. El benzaldehído se encuentra en la Naturaleza en forma de glicósido de amigdalina (véase § 152).

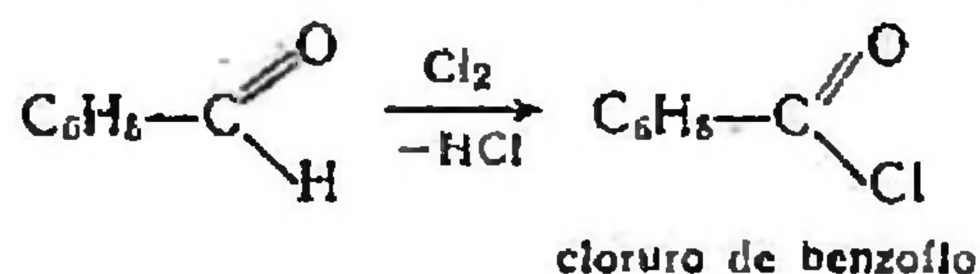
En la industria el benzaldehído se obtiene mediante la cloración del tolueno hasta el cloruro de bencilideno (diclorofenilmetano), con la posterior hidrólisis:



o por la oxidación catalítica del tolueno:



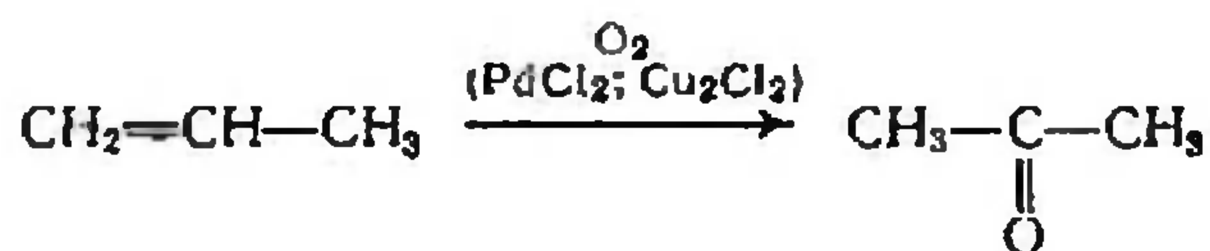
Las particularidades de las propiedades químicas del benzaldehído, debidas a la ausencia en su molécula del hidrógeno α, ya las señalamos al estudiar las propiedades químicas de los aldehídos. La reacción del benzaldehído con el cloro transcurre también de otra manera, que con los aldehídos alifáticos, o sea, se verifica la sustitución del hidrógeno del grupo aldehído:



Esta reacción se utiliza en la producción industrial del cloruro de benzoilo. El benzaldehido, como compuesto aromático, da reacciones características al núcleo bencénico, por ejemplo, se somete a la nitración. El grupo aldehído pertenece a los orientantes *meta*.

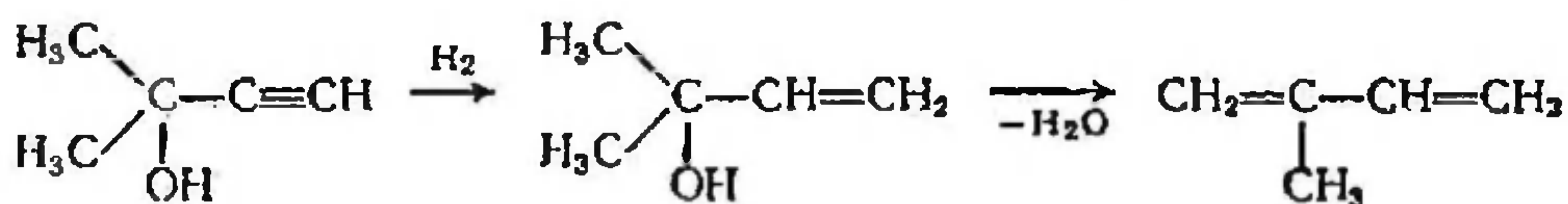
El benzaldehído se utiliza para la síntesis de los colorantes, sustancias aromáticas y otras.

La *acetona* es un líquido con olor característico, miscible con el agua en todas proporciones. En la industria antes se obtenía la acetona por la destilación seca del acetato de calcio (véase § 82). Ahora existen otros métodos: la cetonización catalítica del ácido acético, la fermentación acetonobutílica de los azúcares, la deshidrogenación del alcohol isopropílico obtenido del propileno, o la oxidación directa del propileno:



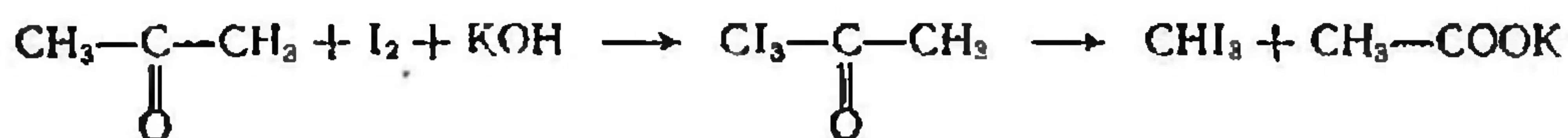
Sin embargo, el método de síntesis más importante es la descomposición del hidroperóxido de cumeno con obtención conjunta del fenol y la acetona (véase § 71).

La acetona se utiliza como disolvente para las lacas, cintas, fibras artificiales acéticas, acetileno y como gelatinizador en la producción de la pólvora sin humo. Se emplea en la síntesis del cloroformo, yodoformo, cetena y otros. El producto de la condensación de la acetona con el acetileno es el dimetiletinilcarbinol (véase § 84), que se utiliza para obtener el isopreno:



El producto de la condensación de la acetona con el vinilacetileno es el dimetilviniletinilcarbinol (véase § 84) y se emplea para obtener polímeros vinilacetilénicos, colas (cola de Nazárov), lacas y otros.

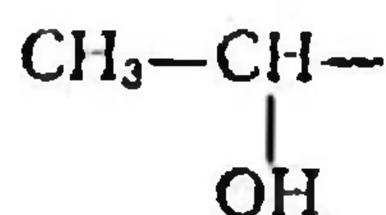
La reacción cualitativa de la acetona es la formación del yodoformo al actuar sobre ella una solución de álcali y el yodo:



El yodoformo es una sustancia cristalina de color amarillo con olor característico.

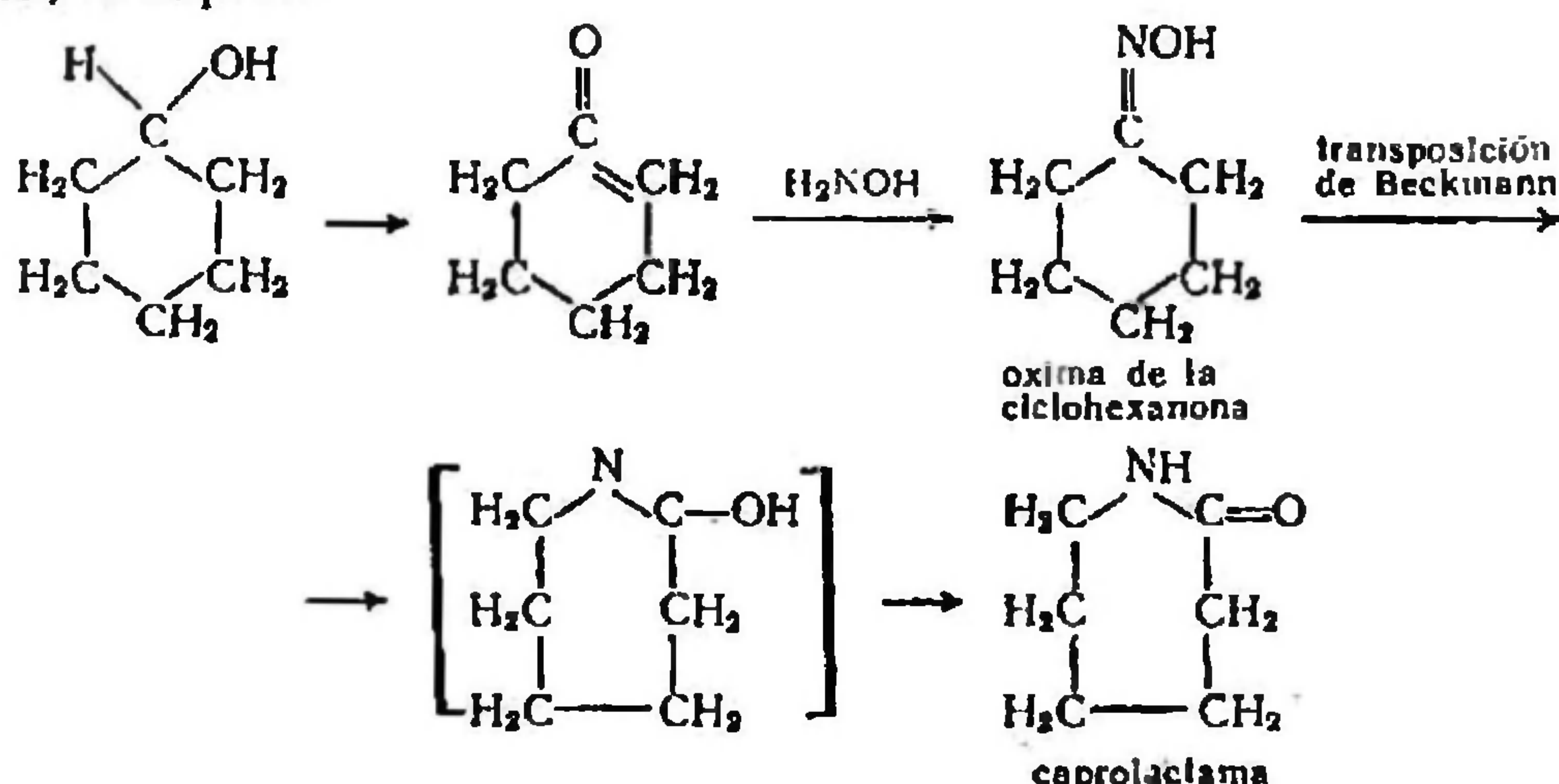
Esta reacción es característica también para los homólogos de la acetona: las metilcetonas y en general para los compuestos

que contienen en la molécula agrupaciones $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ o



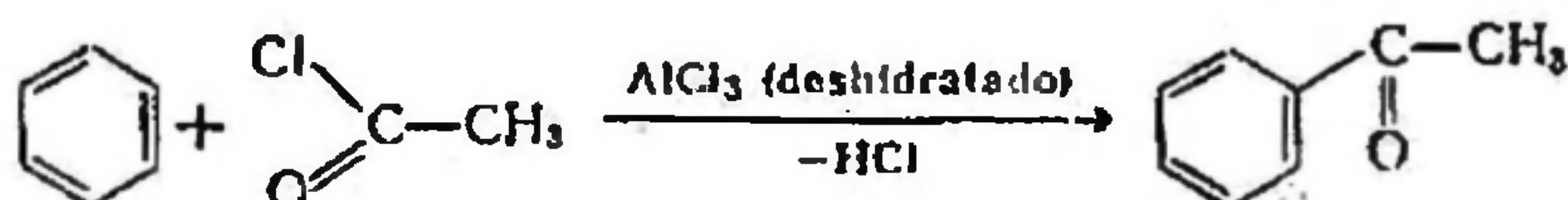
La ciclohexanona es un líquido, con punto de ebullición igual a 166 °C, se obtiene mediante la deshidrogenación del ciclohexanol o por la oxidación del ciclohexano.

La ciclohexanona se utiliza para la producción de la caprolactama que es la sustancia inicial para producir la fibra sintética, el caprón:

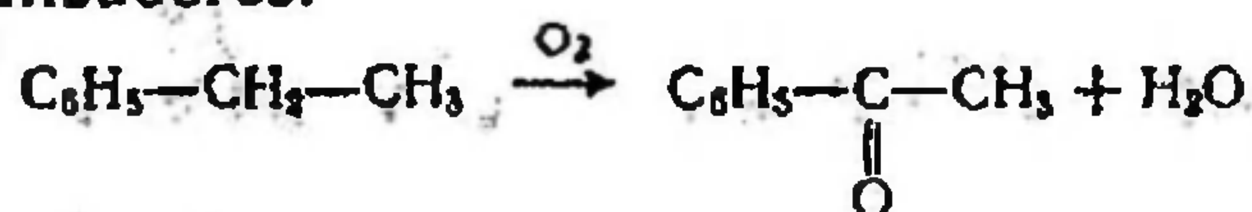


Mediante la oxidación enérgica de la ciclohexanona se forma el ácido adipínico que se emplea para la obtención de la fibra sintética, el nylon.

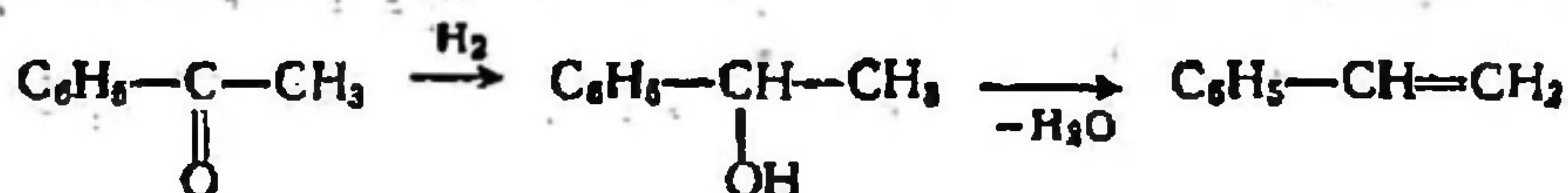
La *acetofenona* (metilfenilcetona) es una sustancia con olor agradable a flores, por lo que se utiliza en la producción de jabón de tocador. Se sintetiza por la reacción de Friedel — Crafts



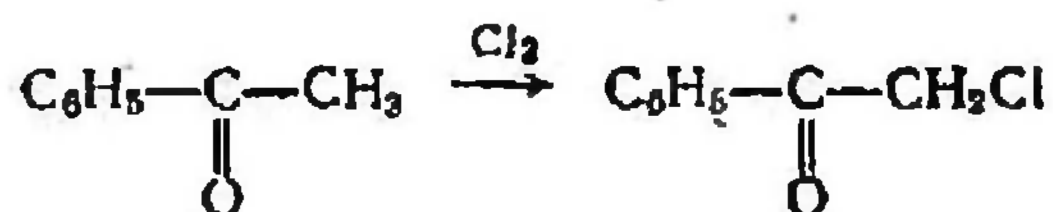
ó por la oxidación del etilbenceno con el oxígeno del aire en presencia de catalizadores:



La acetofenona se utiliza en diversas síntesis. En su hidrogenación se forma metilfenilcarbinol, por deshidratación del cual se obtiene el estireno que es un producto industrial importante:



Al actuar el cloro sobre la acetofenona, se forma la *cloracetofenona*:

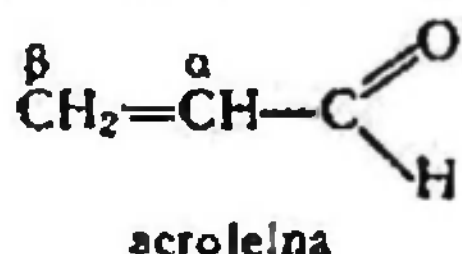


Es una sustancia cristalina, su punto de fusión es de 52 °C; es uno de los lacrimógenos más fuertes, fue utilizado en la primera guerra mundial como sustancia venenosa bélica.

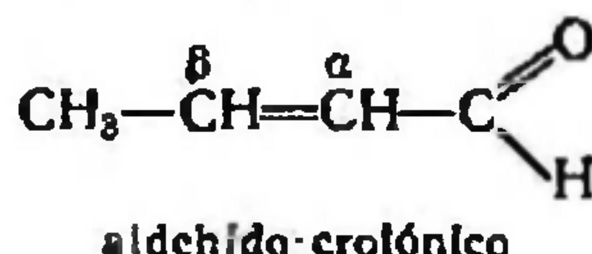
COMPUESTOS CARBONÍLICOS NO SATURADOS

La existencia del grupo carbonilo en la molécula de una sustancia y el doble enlace que está dispuesto cerca de él, le dan especiales propiedades al compuesto debido a la mutua influencia de estos grupos. Los más importantes son los sistemas conjugados C=C—C=O y los cumulativos C=C=O. Si el grupo carbonilo está alejado del doble enlace, entonces cada uno de los grupos conserva su individualidad y revela las propiedades que le son propias.

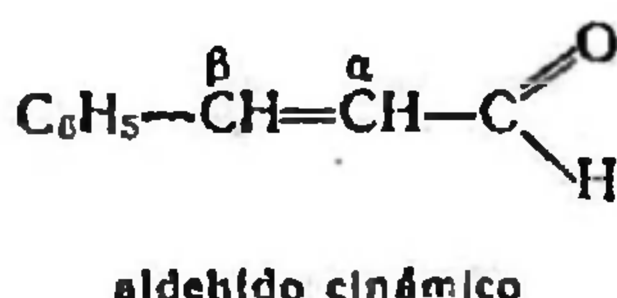
§ 86. Aldehídos y cetonas conjugados o α-, β-insaturados. El método general de su obtención es la condensación crotónica de los aldehídos y las cetonas (§ 84). Por este método fueron obtenidos, por ejemplo, los siguientes oxocompuestos:



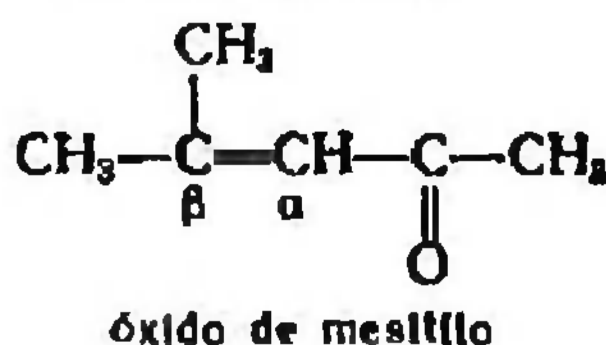
acroleína



aldehído crotónico

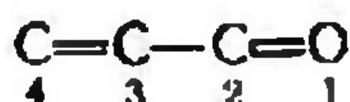


aldehído cinámico



óxido de mesitilo

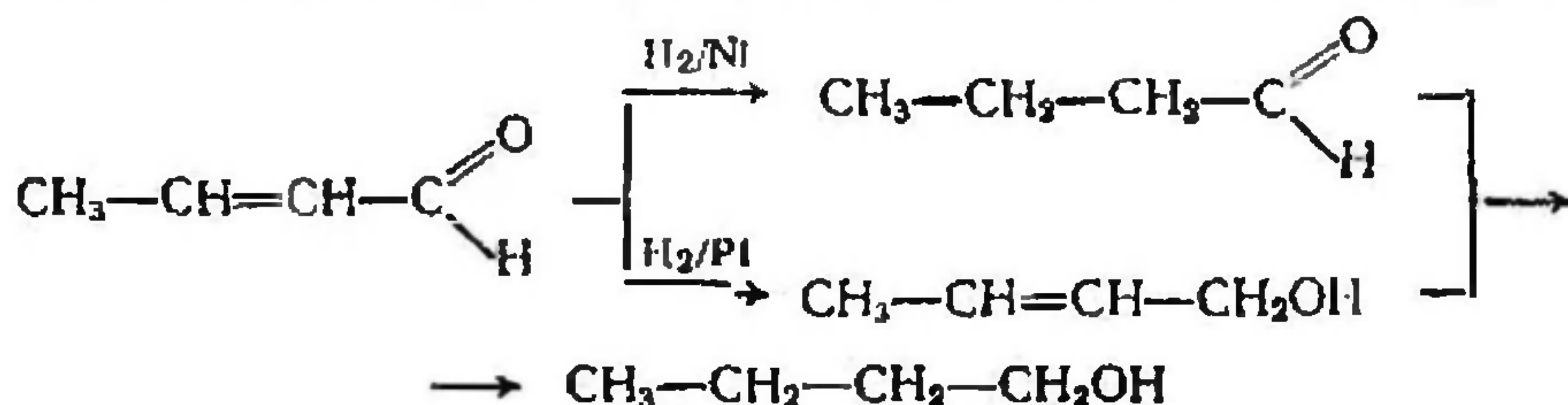
Al formarse los compuestos carbonílicos α,β-insaturados, en la molécula surge un sistema de dobles enlaces conjugados:



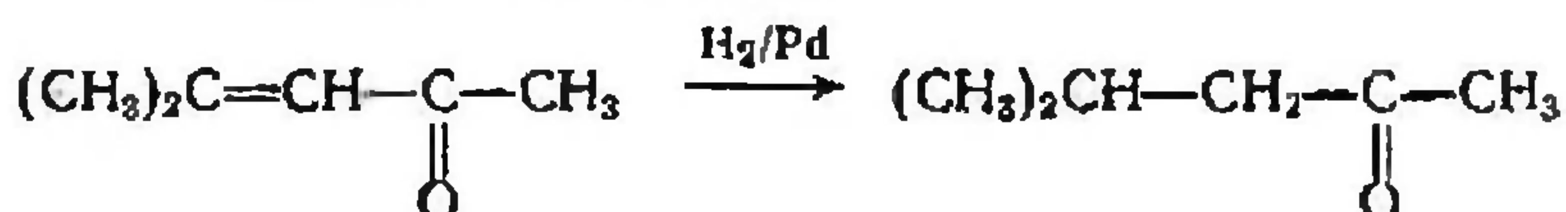
En las reacciones de adición tales sistemas, en dependencia de las condiciones y del reactivo que se utiliza, pueden reaccionar en las posiciones 1,2-3,4- y 1,4-, o sea, en la reacción puede participar o bien sólo un grupo carbonilo, o bien sólo un doble enlace carbono-carbono, o bien los dos simultáneamente.

El doble enlace carbono-carbono de los compuestos α,β-insaturados, a diferencia de los dobles enlaces aislados, poseen una elevada actividad, ellos pueden hidrogenizarse no sólo por medio del hidrógeno en presencia de un catalizador, sino por el hidrógeno en el momento del desprendimiento (con la amalgama de

sodio en una solución hidroalcohólica o con el cinc en el ácido acético). En la hidrogenación de los aldehídos α,β-insaturados se forman aldehídos saturados y alcoholes no saturados; los alcoholes saturados son los productos finales de la hidrogenación:

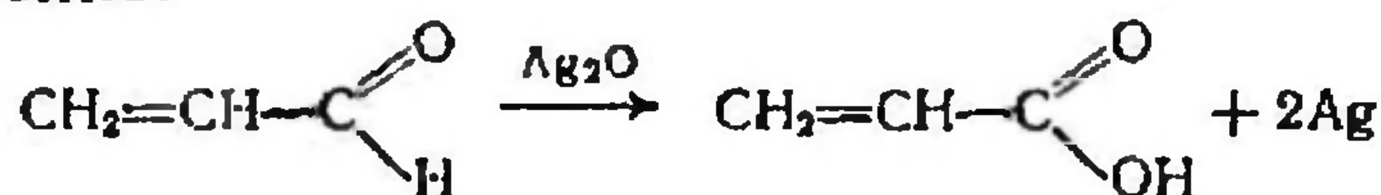


La hidrogenación de las cetonas α,β-insaturadas se produce por el doble enlace carbono-carbono:

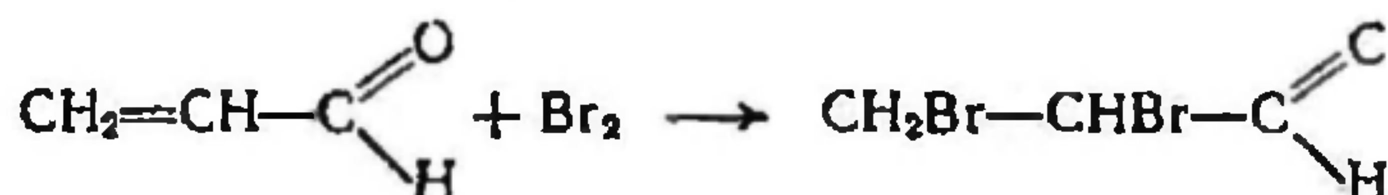


Los compuestos carbonílicos α,β-insaturados dan una serie de reacciones típicas del grupo carbonilo, o sea, se forman cianhidrinas, oxilacas, hidrazonas y otras.

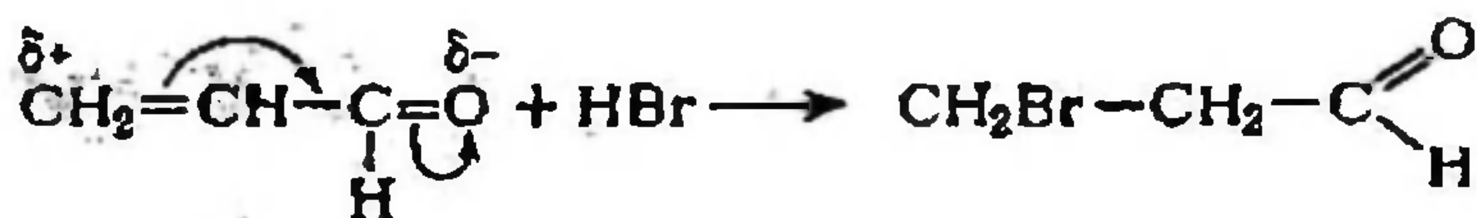
Los oxidantes atacan el grupo carbonilo y el doble enlace, pero, al actuar el óxido de plata húmedo, se oxida solamente el grupo carbonilo:



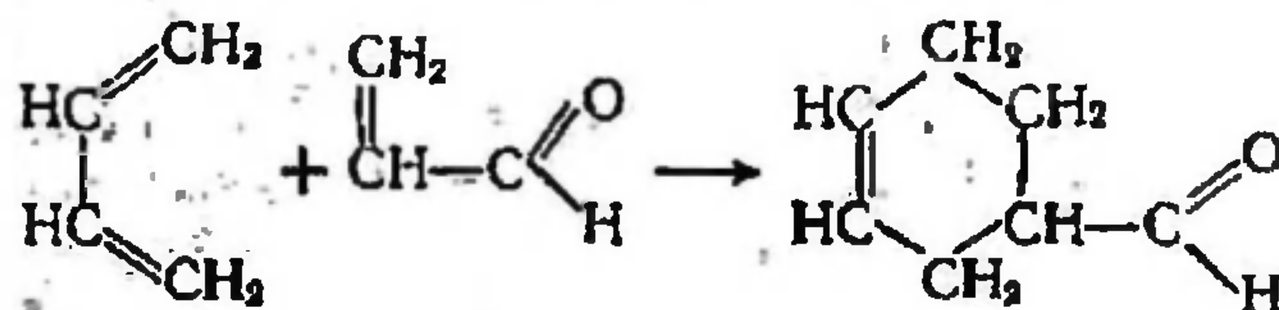
El halógeno se adiciona por el enlace C=C:



La adición del halogenuro de hidrógeno ocurre bajo la acción del grupo carbonilo en *contra de la regla de Markóvnikov*:

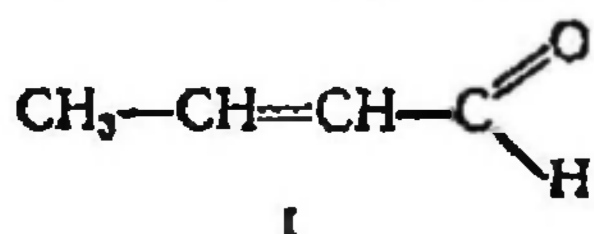


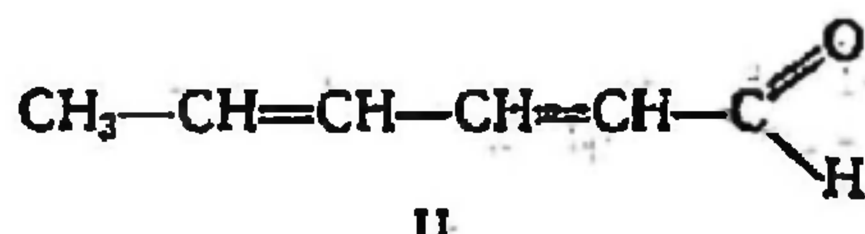
Los compuestos carbonílicos α,β-insaturados se utilizan en calidad de dienofilos en las reacciones de Diels—Alder:



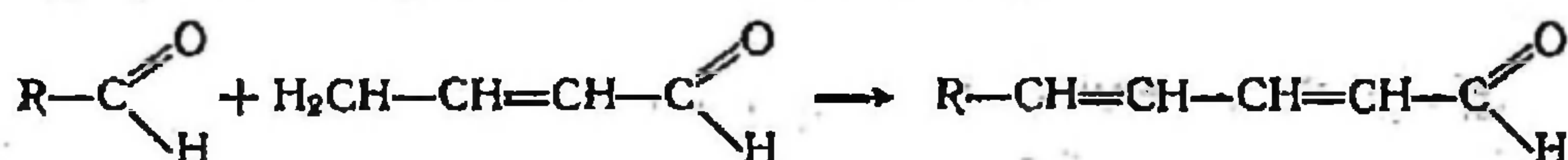
La elevada actividad del α,β-doble enlace carbono-carbono se explica por su conjugación con el grupo carbonilo C=C—C=O.

La transmisión de la influencia en la conjugación puede difundirse hasta en varios enlaces conjugados. Por ejemplo, los aldehídos crotónico I y sórbico II





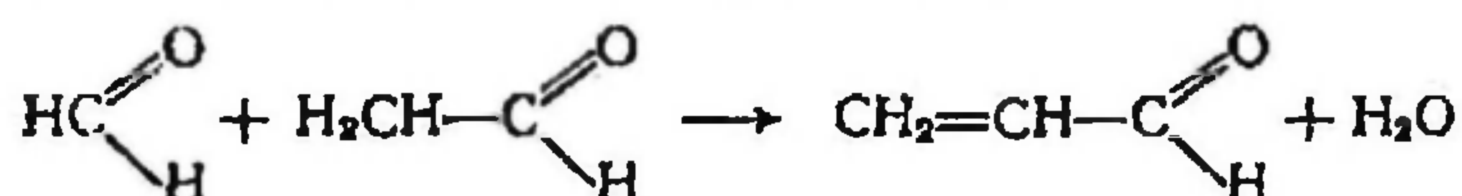
entran en la reacción de condensación por medio del hidrogeno del grupo metilo (como el aldehído acético):



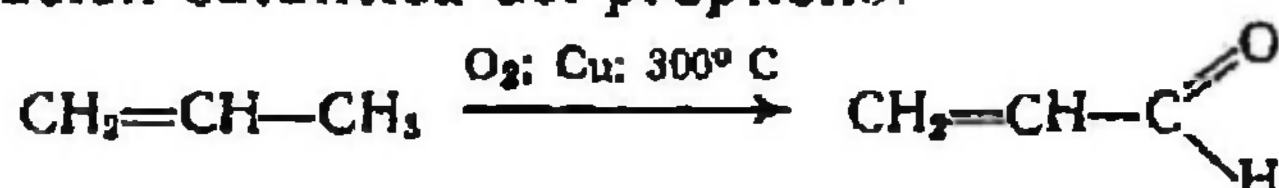
La analogía de reactividad de grupos iguales en las moléculas que se diferencian una de otra en un grupo vinilo —CH=CH—, ha recibido el nombre de *vinilogía.*

De los aldehídos α,β-insaturados, presentan interés los siguientes.

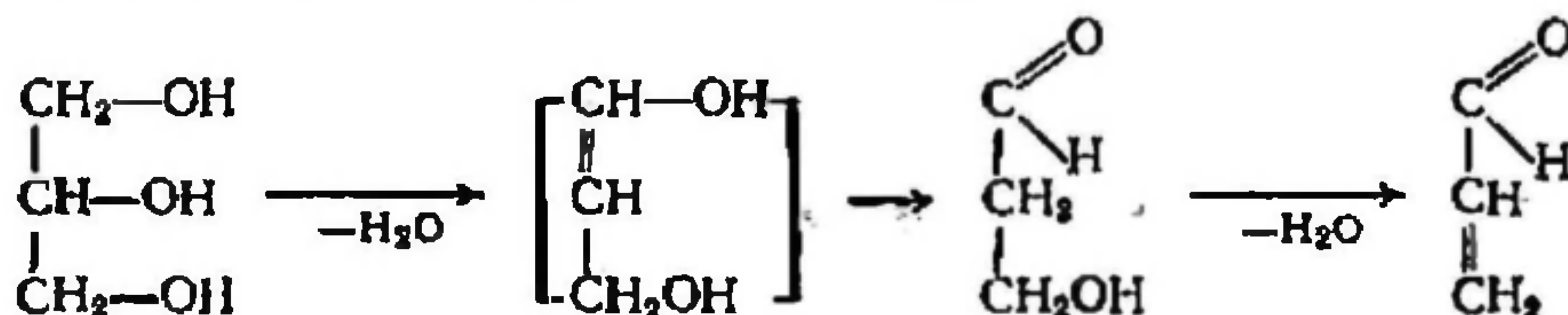
La *acroleína* $CH_2=CH-CHO$, es un líquido con un olor muy irritante, punto de ebullición, 52 °C. Se obtiene en la industria mediante la condensación del formaldehído con el acetaldehído



o por la oxidación catalítica del propileno:



En los laboratorios la acroleína se prepara a partir de la glicerina mediante el calentamiento con sustancias deshidratantes (con el bisulfato de potasio $KHSO_4$):



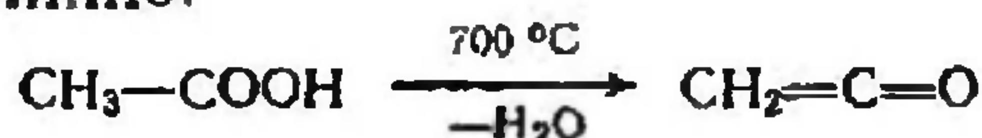
La acroleína se utiliza para diferentes síntesis y en la obtención de masas plásticas, que se caracterizan por su transparencia y solidez.

El *aldehído crotónico* es un líquido con un olor irritante, punto de ebullición, 102 °C. Se obtiene por medio de la condensación crotónica del aldehído acético.

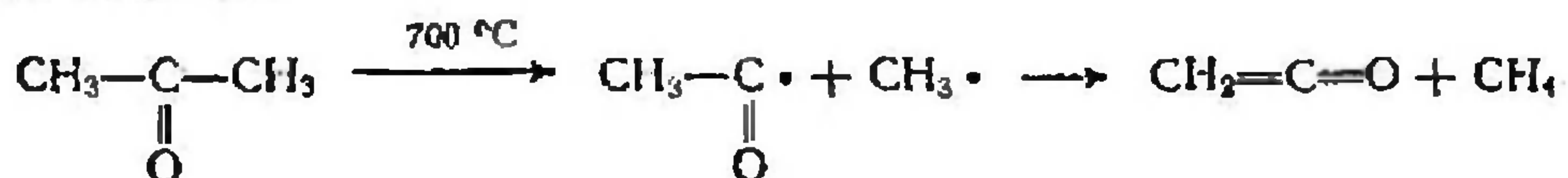
En la oxidación del aldehído crotónico se forman fácilmente el ácido crotónico $CH_3-CH=CH-COOH$ y éteres que se utilizan en la producción de los materiales polímeros. En la hidrogenación del aldehído se obtiene el aldehído butírico y el butanol-1.

§ 87. **Cetenas.** Las cetenas son compuestos con enlaces carbonílico y doble carbono-carbono cumulativos.

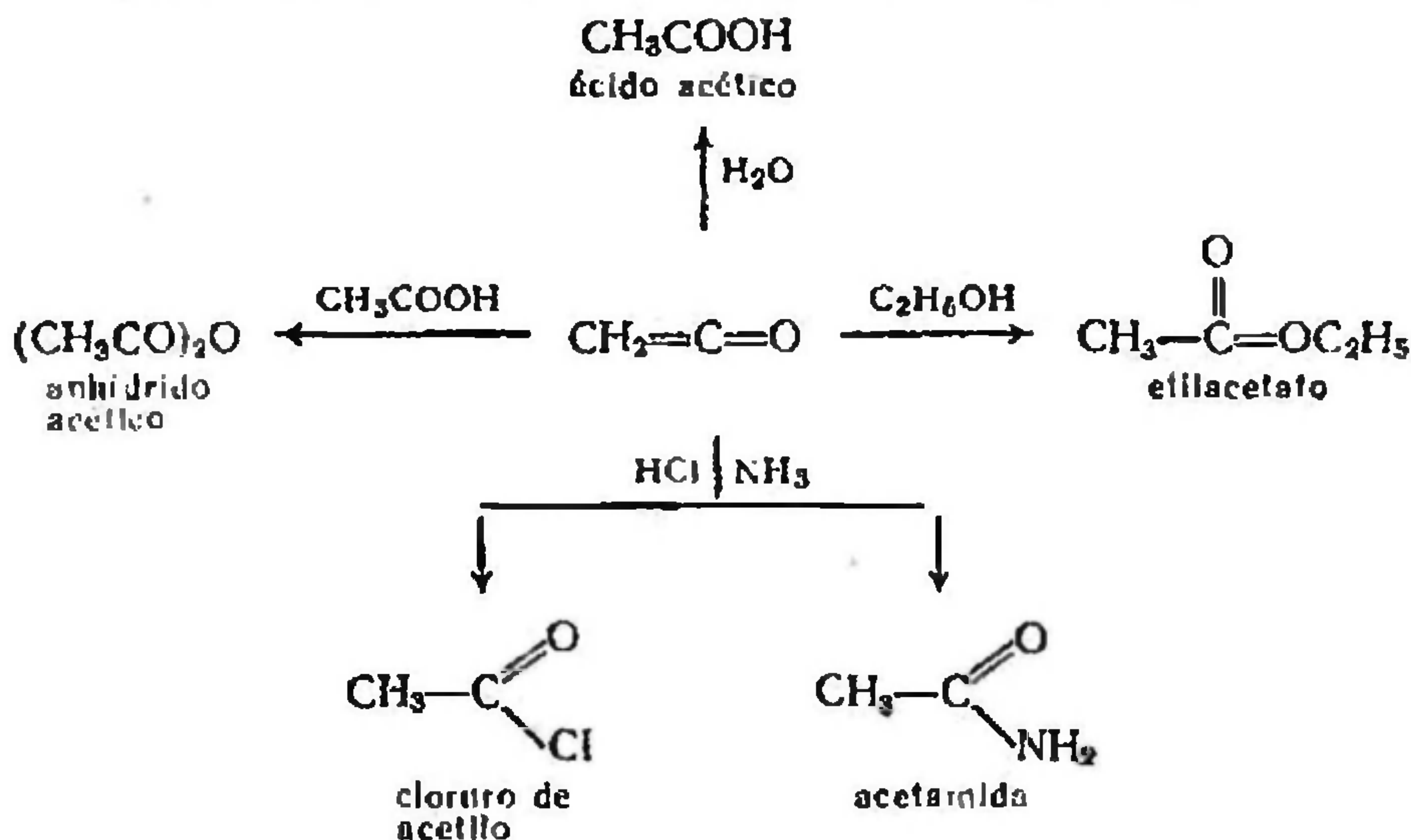
El representante más simple e importante es el compuesto $H_2C{=}C{=}O$ que lleva el nombre *cetena.* En la industria se obtiene mediante la deshidratación del ácido acético en presencia del fosfato de aluminio:



En los laboratorios, la cetena se obtiene mediante la pirrólisis de la acetona.

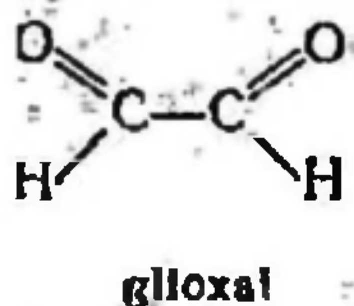


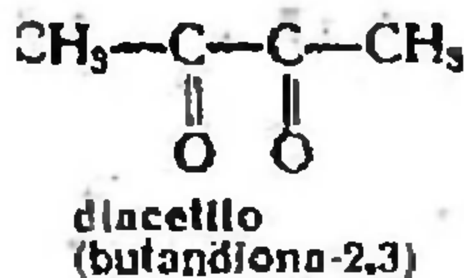
La cetena es un gas que se licua a los —41 °C, es tóxico. Pertenece al número de sustancias más reactivas y se utiliza para diferentes síntesis como un buen medio de acetilación:

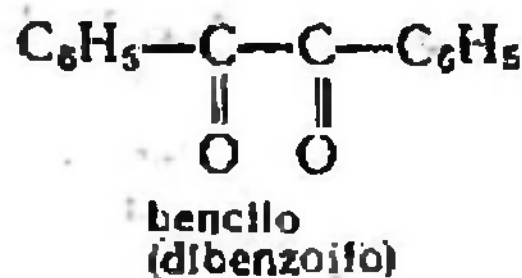


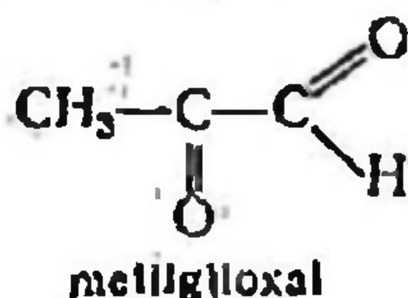
COMPUESTOS DICARBONÍLICOS QUELATOS

§ 88. **Propiedades y algunos representantes.** Los compuestos más simples que contienen dos grupos carbonilos adyacentes (compuestos α-dicarbonílicos) son:

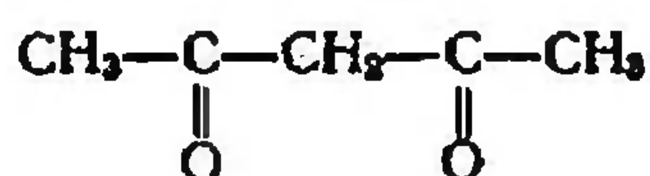

glioxal


diacetilo (butandiona-2,3)

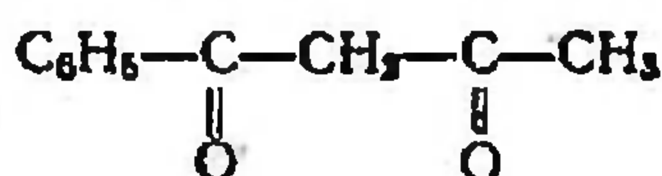

bencilo (dibenzoilo)


metilglioxal

Los representantes más simples de los compuestos β-dicarbonílicos que contienen grupos carbonilos en las posiciones 1, 3 son:

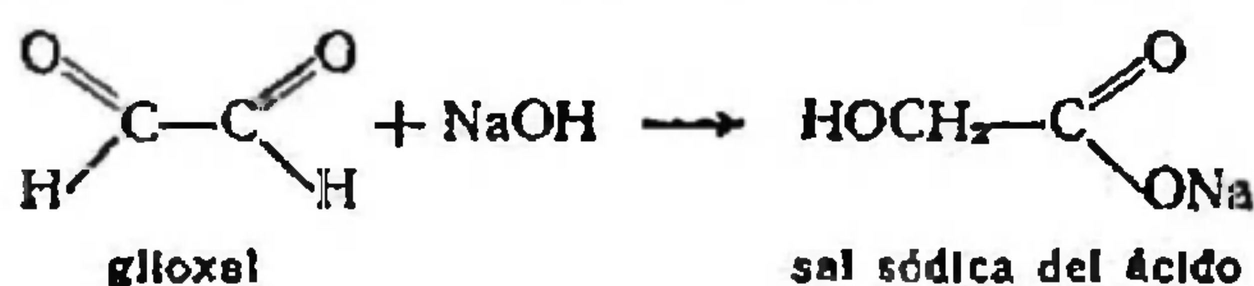


acetilacetona

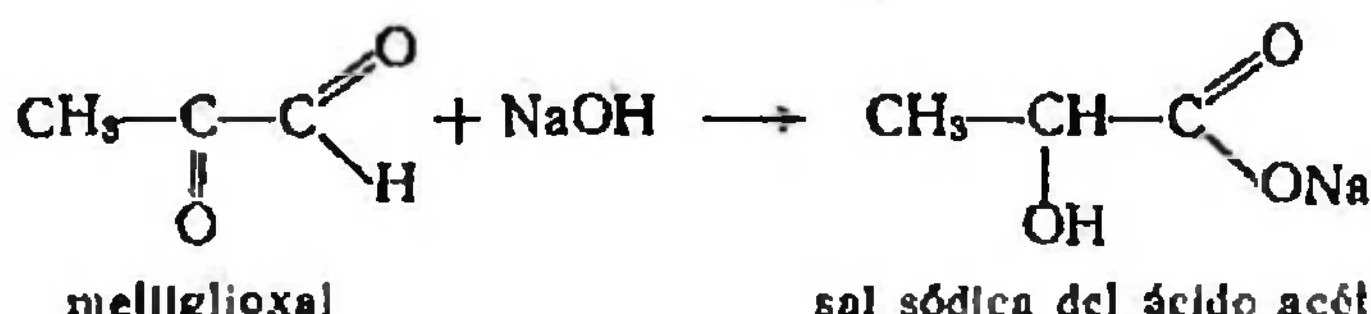


benzoilacetona

Los grupos carbonilos pueden encontrarse en la molécula también en otras posiciones. La posición relativa de los grupos carbonilos influye en las propiedades del compuesto. Los compuestos que contienen grupos carbonilos en posición α, a consecuencia de la conjugación de los enlaces π, están coloreados de amarillo. Estos poseen una elevada actividad química, en una solución alcalina se someten a la reacción de Cannizzaro intramolecular:

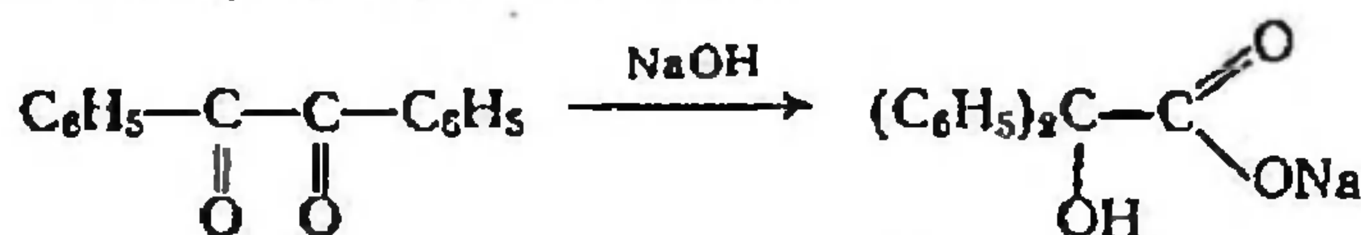


glioxal — sal sódica del ácido glicólico



metilglioxal — sal sódica del ácido acético

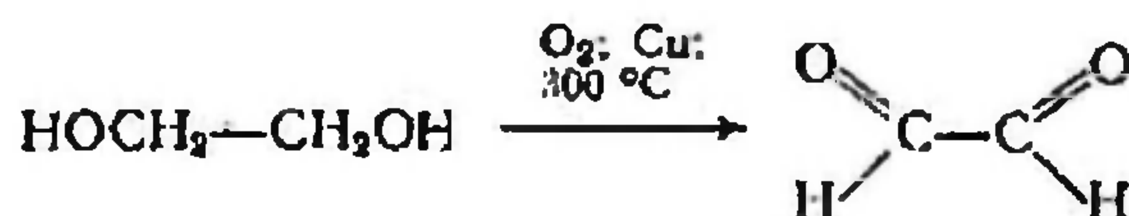
Para las α—dicetonas aromáticas la reacción similar, recibe el nombre de *transposición bencílica*:



sal sódica del ácido bencílico

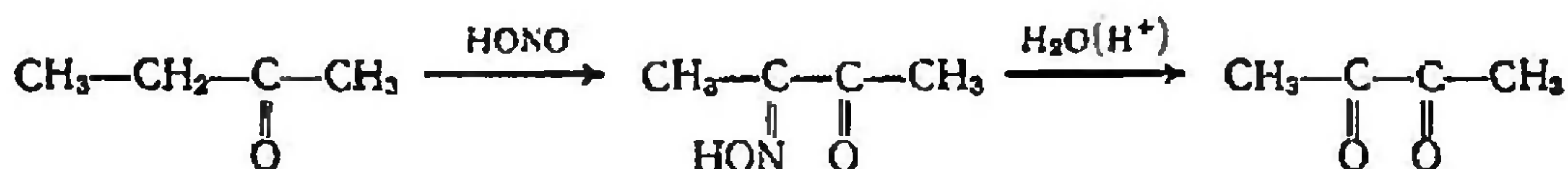
De los compuestos dicarbonílicos estudiaremos los siguientes.

El *glioxal* OHC—CHO es la sustancia de color amarillo, que tiene el punto de fusión de 15 °C y el punto de ebullición de 51 °C. Los vapores del glioxal son de color verde. En una solución acuosa da un hidrato incoloro $(HO)_2CH—CH(OH)_2$. Al evaporar las soluciones acuosas, se polimeriza fácilmente, formando polímeros incoloros. Se obtiene el glioxal mediante la oxidación del etilenglicol por el oxígeno del aire en presencia de un catalizador de cobre:



El *diacetilo* (*dimetilglioxal*) $CH_3—CO—CO—CH_3$ es un líquido de color amarillo con el punto de ebullición de 88 °C. Se obtiene de la metiletilcetona por la acción del ácido nitroso en el

frío (en la reacción interviene el hidrógeno α del grupo metilo) con la posterior descomposición de monoxima:

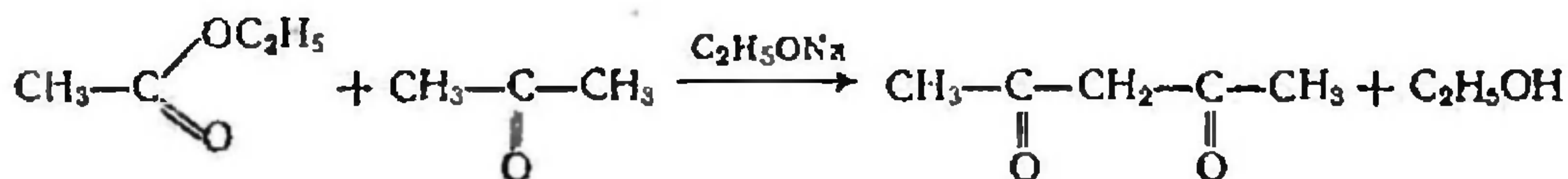


Dioxima del diacetilo, *dimetilglioxima*, $CH_3—C(=NOH)—C(=NOH)—CH_3$ (reactivo de Chugaev) da con los iones de níquel un precipitado de color rosado característico. Esta reacción fue descubierta por L. A. Chugaev en el año 1906. Se emplea en la Química analítica para la determinación cualitativa y cuantitativa del níquel.

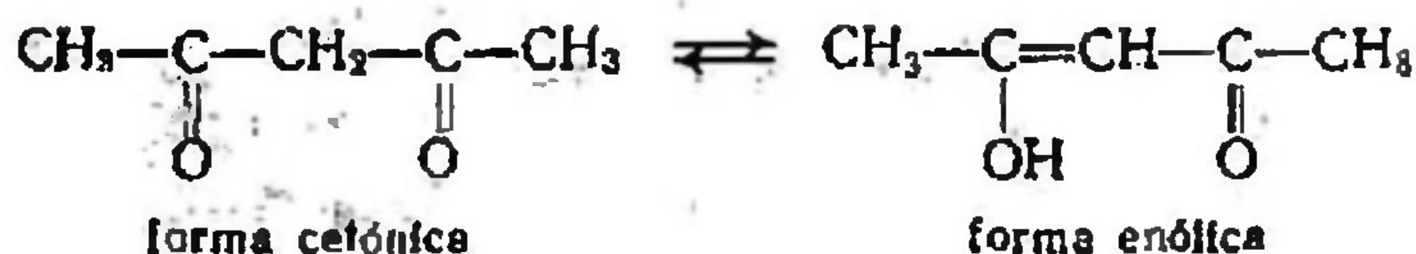
Los compuestos que contienen grupos carbonilos en la posición β, revelan propiedades especiales.

Anteriormente fue señalado que el grupo carbonilo activa a los átomos α de hidrógeno, les hace más móviles. En los compuestos β-dicarbonílicos el hidrógeno α se encuentra entre dos grupos carbonilos y su movilidad es aún mayor.

Un representante de los compuestos β-dicarbonílicos es la *acetilacetona* $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$. Es un líquido incoloro, cuyo punto de ebullición es de 139 °C y d_4^{20} 0,98. Se obtiene en la condensación del etilacetato con la acetona:



Como se ha determinado, la acetilacetona es una mezcla en equilibrio de las moléculas de dos formas: la acetilacetona (15%) y su isómero el cetoalcohol no saturado de la serie etilénica, *enol*, con un hidroxilo en el doble enlace (85%):

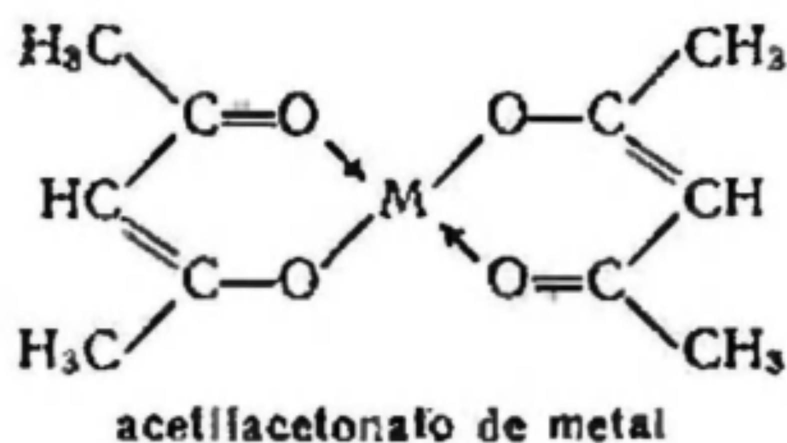


Este fenómeno de la tautomería ceto-enol será estudiado más detalladamente en el § 148.

La forma enol de la acetilacetona posee propiedades ácidas más expresadas que los alcoholes, por eso la acetilacetona fácilmente forma con las bases derivados metálicos nombrados *enolatos*.

Los cationes de los metales polivalentes (el cobre, berilio, aluminio, cromo, hierro y otros) forman con la acetilacetona eno-

latos estables, que contienen un metal en el ciclo. Estos compuestos son conocidos como así llamados *quelatos* (del griego "*quela*" pinzas) o *compuestos complejos*:



acetilacetonato de metal

Más detalles sobre el carácter de los enlaces que están designados con las flechas pueden verse en el § 119.

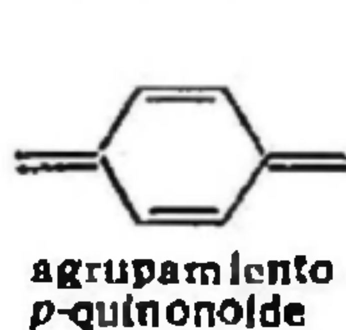
En la actualidad ha quedado demostrado que el anillo quelato en las acetilacetonas revela propiedades aromáticas, todos los enlaces en él están equilibrados.

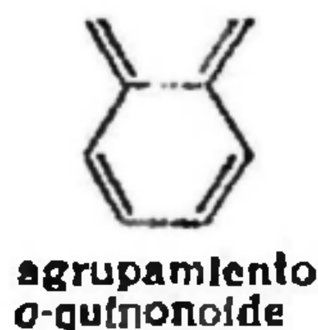
Un agente característico formador de quelatos es el ion de cobre divalente. Al mezclar la acetilacetona con un precipitado fresco del hidróxido de cobre, este último pasa primeramente a ser una solución y luego se desprende el acetilacetonato de cobre de color azul oscuro, que es casi insoluble (la estructura es análoga a la expuesta anteriormente). Los quelatos son casi insolubles en el agua, pero se disuelven en los disolventes orgánicos. Muchos reactivos orgánicos modernos, se utilizan en la Química analítica para detectar y determinar cuantitativamente los iones de los metales, que son sustancias que forman complejos quelatos, como por ejemplo, el dimetilglioximato de níquel.

Los compuestos quelatos han adquirido valor también para la obtención de metales especialmente limpios.

QUINONAS

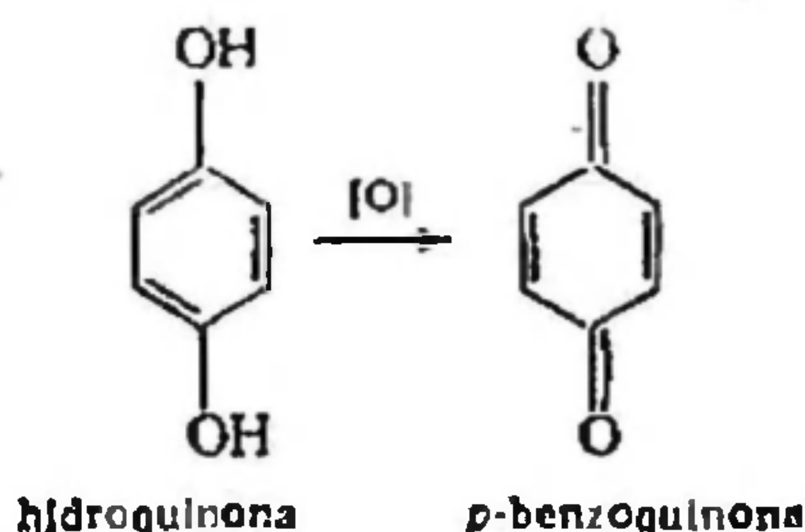
§ 89. Propiedades y algunos representantes. Los fenoles diatómicos con grupos hidroxilos en posición *orto* y *para*, se oxidan fácilmente, formando dicetonas cíclicas, o sea, *quinonas*. Los agrupamientos de enlaces característicos a estos compuestos reciben el nombre de *quinoides*:


agrupamiento
p-quinonoide


agrupamiento
o-quinonoide

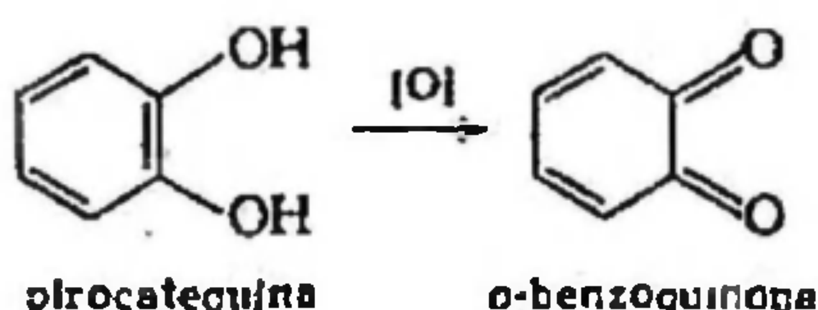
El anillo quinoide no posee carácter aromático. Este es un sistema cíclico conjugado, por eso las quinonas revelan propiedades de compuestos no saturados, como también de cetonas.

En la oxidación de la hidroquinona se obtiene la *p*-benzoquinona



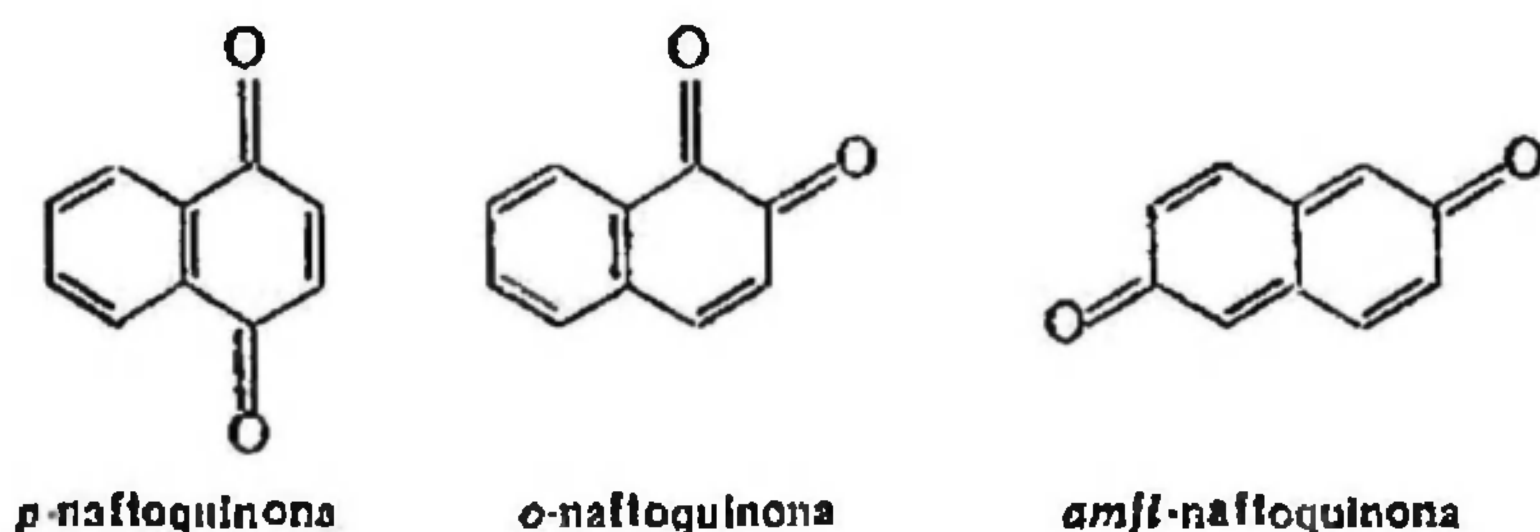
hidroquinona *p*-benzoquinona

en la oxidación de la pirocatequina puede obtenerse la *o*-benzoquinona:



pirocatequina *o*-benzoquinona

Las naftoquinonas se forman en la oxidación del naftaleno por la mezcla crómica, y aún mejor, por la oxidación del 1,4-, 1,2-, y 1,6-dioxinaftaleno o sus correspondientes aminonaftoles.

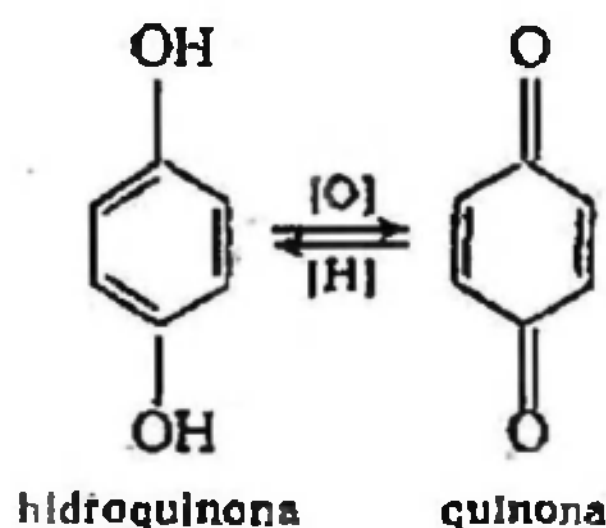


p-naftoquinona *o*-naftoquinona *amfi*-naftoquinona

La agrupación quinonoide está contenida en muchos colorantes sintéticos y también en muchos compuestos orgánicos naturales complejos.

La *p-benzoquinona* fue obtenida por A. A. Voskresenski (1838) del ácido quínico, de donde proviene el nombre de *quinona*. Es una sustancia cristalina de color amarillo claro, con olor característico, sus vapores actúan irritando la membrana mucosa.

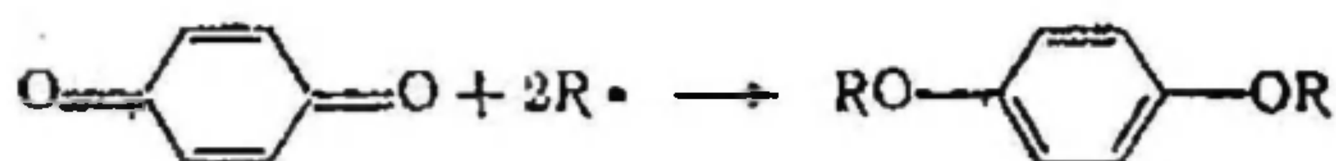
La hidroquinona y la quinona están unidas en un proceso reversible. La transformación mutua de ellas es una reacción de oxidación-reducción:



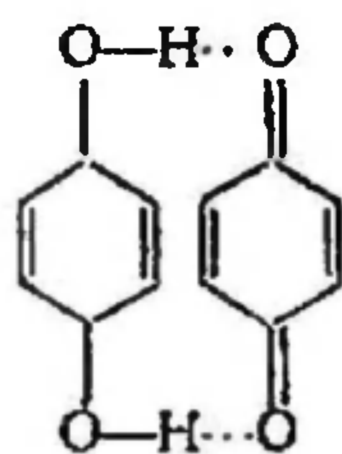
hidroquinona quinona

La reducción de la quinona se emplea en la industria para obtener hidroquinona, y la quinona misma se obtiene mediante la oxidación de la anilina $C_6H_5NH_2$.

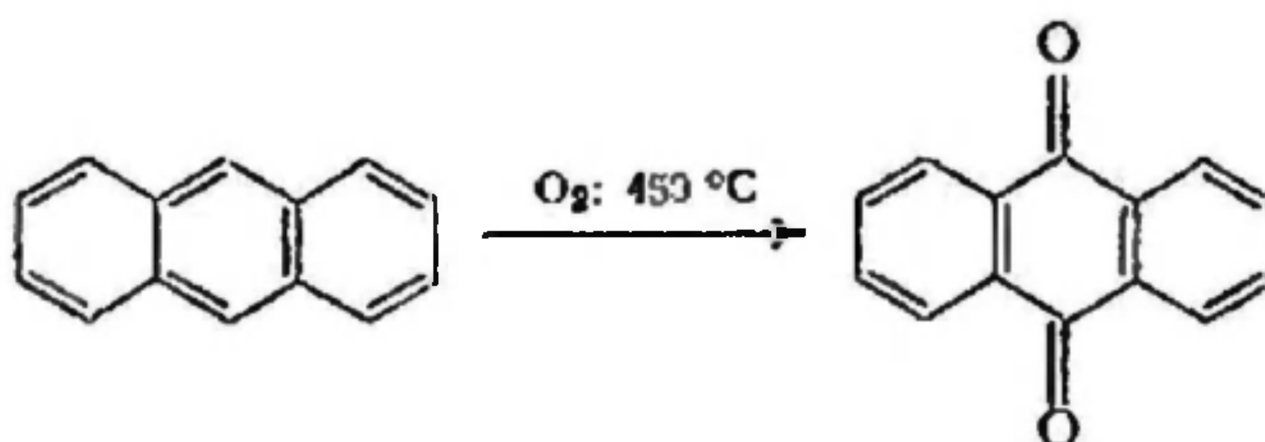
La quinona es un buen estabilizador de los monómeros al encontrarse éstos almacenados. Ella fácilmente reacciona con los radicales libres, uniéndolos e interrumpiendo el crecimiento de la cadena del polímero:



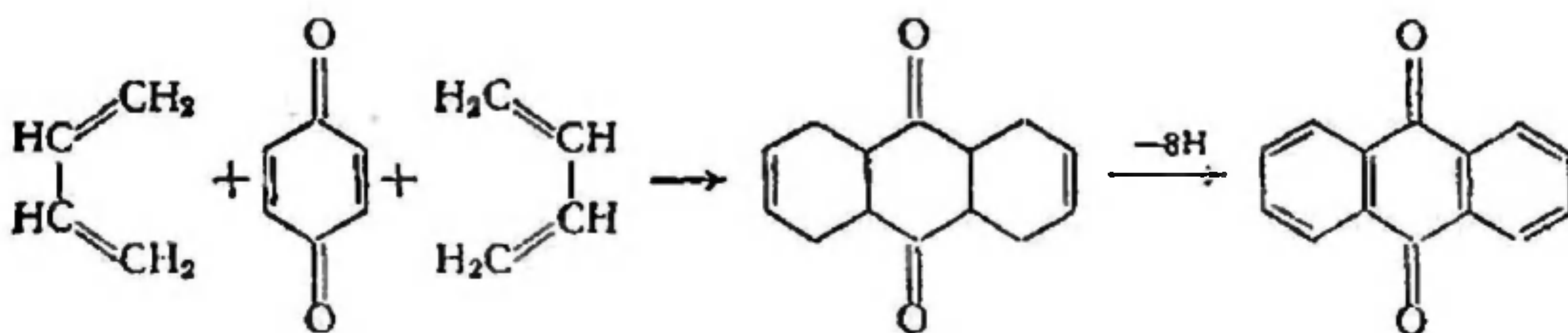
Se utiliza como inhibidor del proceso de polimerización de radicales libres. Al mezclar soluciones alcohólicas de quinona e hidroquinona en cantidades iguales, se forma el compuesto molecular, *quinhidrona* (son cristales de color verde oscuro):



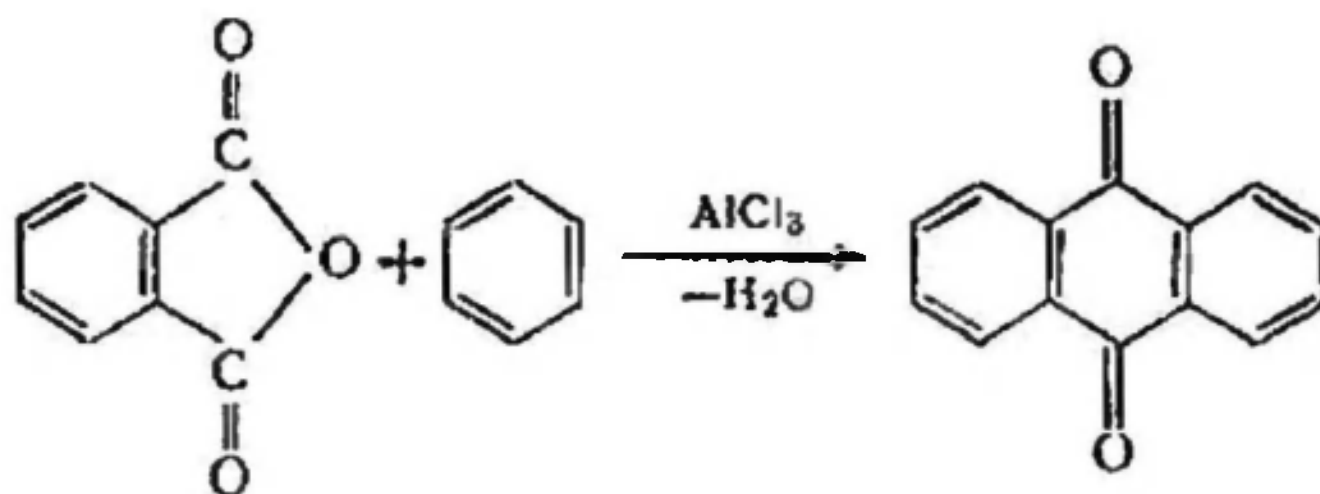
Antraquinona. Son cristales de color amarillo claro, con punto de fusión de 286 °C. Se obtiene en la industria mediante la oxidación del antraceno sobre un catalizador de vanadio (V_2O_5)



o por la síntesis diénica del butadieno y la quinona (las quinonas son buenos dienofilos, o sea, el doble enlace en ellos se encuentra en conjugación con el grupo carbonilo)

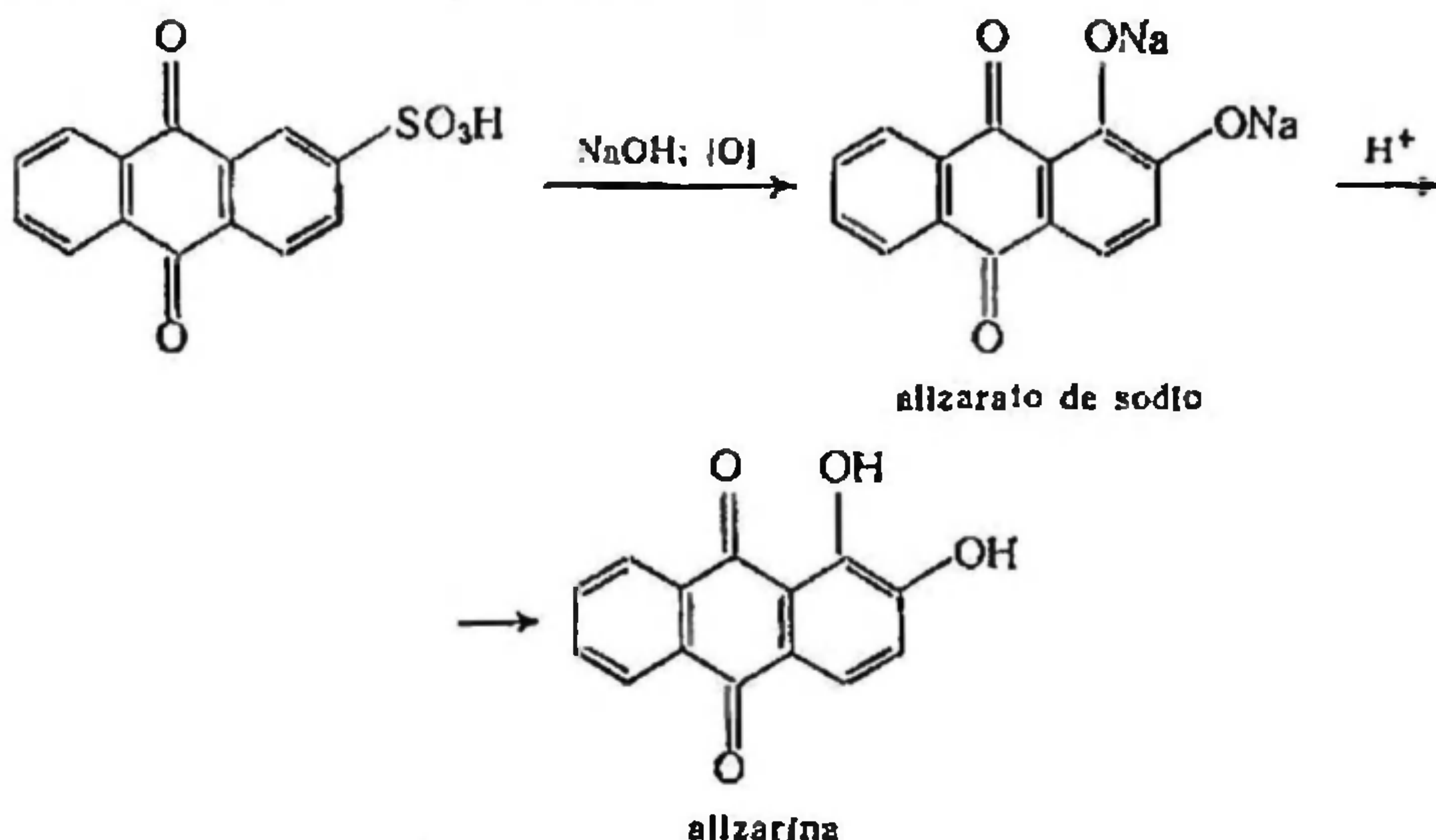


o por la condensación del benceno con el anhídrido ftálico (véase § 105):



La antraquinona se utiliza en la industria para la síntesis de los colorantes, por ejemplo, alizarina.

El colorante *alizarina* es conocido desde la remota antiguedad. Es la *1,2-dioxiantraquinona*. Antiguamente la alizarina se extraía de la raíz de la planta nombrada rubia. Sintéticamente se obtuvo por primera vez en el año 1868 por Graebe y Liebermann a partir de la antraquinona. Este método se emplea hasta ahora, sólo con algunos cambios. La esencia de este método reside en la acción conjunta de un álcali y un oxidante (aire o clorato de sodio) sobre el ácido β-antraquinon sulfónico:



alizarato de sodio

O OH OH O

alizarina

La alizarina es el colorante de mordiente típico.

Teñido con mordiente es un método de teñido, mediante el cual las telas previamente se tratan con mordientes (con sales de ácidos débiles y bases débiles, con tanino, etc.). Al tratar a estas telas con vapor de agua, los mordientes con la alizarina dan compuestos resistentes del tipo de los quelatos. El color del colarante puede cambiar bajo la acción de los mordientes.

En la actualidad de la antraquinona se obtienen también otros colorantes que superan a la alizarina por su calidad y vivo colorido.

CAPITULO 12

Ácidos carboxílicos y sus derivados

Se denominan *ácidos carboxílicos* aquellos compuestos que contienen en la molécula un grupo funcional $-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ o en forma abreviada COOH. Este grupo recibe el nombre de *carboxilo*, que proviene de los nombres de los grupos que lo componen, o sea, el carbonilo $>C=O$ y el hidroxilo —OH.

Los ácidos carboxílicos pueden observarse como derivados de hidrocarburos en cuyas moléculas el átomo de hidrógeno se encuentra sustituido por el grupo carboxilo R—COOH.

El hidrógeno del grupo carboxilo posee carácter ácido. Por la cantidad de grupos carboxilos se diferencian los ácidos *monobásicos* (monocarboxílicos) *dibásicos* (dicarboxílicos), y *polibásicos* (policarboxílicos). Por el carácter del radical que está unido al grupo carboxilo, los ácidos pueden ser saturados, no saturados, aromáticos y otros.

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS MONOBASICOS

§ 90. **Isomería. Nomenclatura.** La fórmula general de la serie homóloga de los ácidos monobásicos es $C_nH_{2n+1}COOH$ o $C_nH_{2n}O_2$.

Los ácidos monobásicos con radicales alquílicos o alquenílicos reciben el nombre de *ácidos grasos*, ya que algunos de ellos en forma de ésteres, entran en la composición de grasas y aceites vegetales y animales.

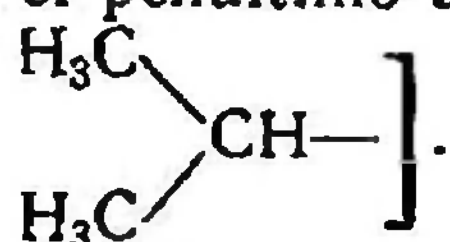
Las propiedades específicas de los ácidos no saturados están estudiadas detalladamente en los §§ 96—98.

La *isomería* de los ácidos monobásicos, al igual que la de los aldehídos está condicionada por la estructura del radical.

Nomenclatura. Para los miembros inferiores de la serie de los ácidos carboxílicos son más empleados los *nombres triviales*: ácido fórmico, acético, butírico, etc.

El prefijo iso se emplea en los nombres de aquellos ácidos ramificados que contienen en la ramificación un grupo metilo en

el extremo de la cadena que se encuentra alejado del carboxilo en el penúltimo átomo de carbono o sea tiene un agrupamiento



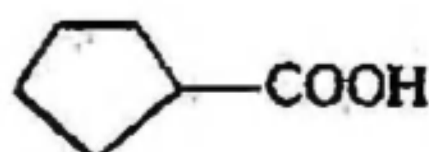
Por la *nomenclatura racional* se utilizan los nombres en que se toma un ácido complejo como derivado del ácido acético o de uno menos complejo.

Por las reglas modernas internacionales el nombre de los ácidos carboxílicos se confecciona añadiéndole al nombre del hidrocarburo el sufijo **oico** y la palabra "ácido". El átomo de carbono del grupo carboxílico determina el comienzo de la numeración y entra en la cuenta de los átomos de la cadena carbonada principal (véase la tabla 14).

Tabla 14. **Algunos ácidos carboxílicos**

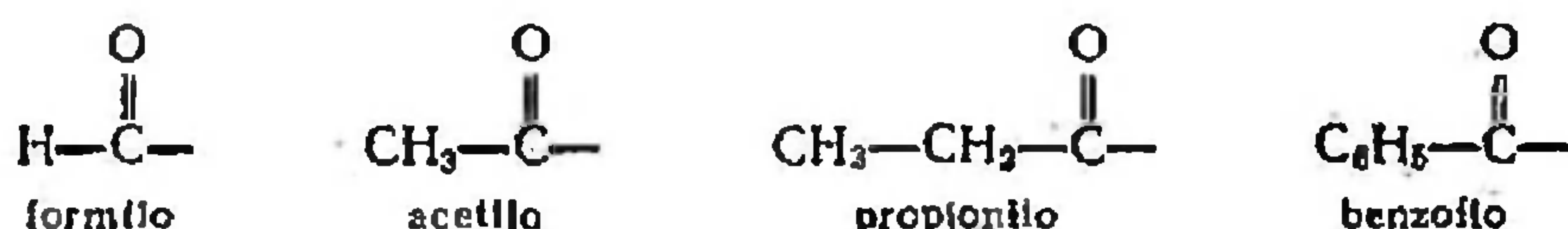
Fórmula	Nombre	
	trivial	por la nomenclatura moderna internacional
$H—COOH$	Fórmico	Metanoico
$CH_3—COOH$	Acético	Etanoico
$CH_3—CH(CH_3)—COOH$	Isobutírico, dimetilacético	2-Metil propanoico
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—COOH$	Isovaleriánico, isopropilacético	3-Metilbutanoico
$CH_3—CH(CH_3)—CH{=}CH—CH_2—COOH$	—	5-metilhexeno-3-oico

En muchos casos, los ácidos se denominan también por el sistema carboxílico. El ácido se observa como un producto de la sustitución del átomo de hidrógeno en el hidrocarburo por un grupo carboxílico. Por ejemplo, el ácido acético recibe el nombre de metanocarboxílico; el propiónico, el de etanocarboxílico; y el ácido cíclico con un radical cíclico pentagonal, el de ciclopentanocarboxílico:



Llámase *ácido* o *acilo* el radical monovalente $R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—$, que se forma de la molécula del ácido al eliminarse el grupo hidroxilo.

Los nombres de los acilos provienen de los nombres latinos de los ácidos:



Los nombres de las sales provienen de los nombres de los acilos cambiando el sufijo **ilo** por el de **ato**. Por ejemplo, las sales de los ácidos correspondientes a lo acilos señalados se nombran: formiato, acetato, propionato, benzoato.

§ 91. Métodos generales de obtención. 1. Métodos basados en la oxidación. La oxidación de una serie de las sustancias orgánicas conlleva a la formación de los ácidos. Muchas reacciones de este tipo son ya conocidas para nosotros. Durante la oxidación de los alquenos por oxidantes enérgicos ($KMnO_4$, CrO_3) ocurre la ruptura de las moléculas por el doble enlace. La oxidación de los alcoholes primarios y de los aldehídos origina los ácidos con igual cantidad de átomos de carbono, y en la oxidación de las cetonas se obtienen ácidos con menor número de átomos de carbono en la molécula que en la cetona inicial (véase §§ 67 y 84).

Los ácidos de la serie aromática se obtienen por la oxidación de los homólogos del benceno, es decir, el átomo de carbono de la cadena lateral unido al núcleo bencénico se oxida has'a el carboxilo (véase § 46).

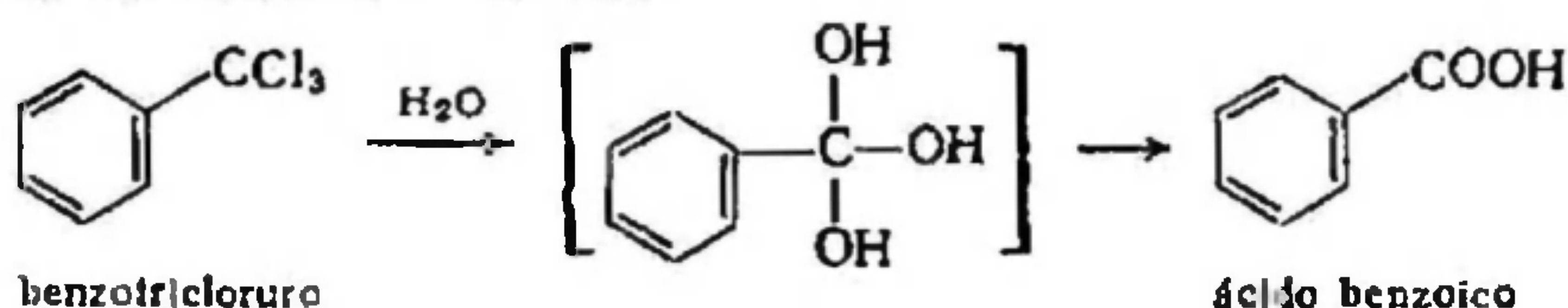
Para obtener ácidos grasos superiores tiene gran importancia práctica la oxidación de los alcanos superiores del petróleo. La materia prima inicial es la parafina (una mezcla de alcanos superiores). Para esto se hace pasar aire por la parafina fundida a una temperatura de 100 °C, en presencia de catalizadores que son las sales de manganeso. Ocurre la descomposición de la molécula del alcano y se forma una mezcla de ácidos.

2. Métodos basados en la hidrólisis. Así, la saponificación de los nitrilos en medio ácido o alcalino, primero produce amidas, las que se hidrolizan hasta convertirse en ácidos:



Este método permite obtener ácidos con cadenas alargadas en un átomo de carbono en comparación con el halogenuro de alquilo inicial, del cual se obtiene el nitrilo (véase § 60).

La hidrólisis de los derivados trihalogenados que contienen tres átomos de halógeno en un átomo de carbono también conlleva a la formación de ácidos:



Los ácidos superiores con cadenas normales de átomos de carbono están extraordinariamente difundidos en la Naturaleza en forma de grasas que son ésteres. En la hidrólisis de las grasas se obtienen ácidos grasos o sus sales (véase § 111).

3. Carboxilación de los compuestos organometálicos (véase § 134).

4. Métodos de carbonilización de los alquenos. Haciendo actuar sobre los alquenos el óxido de carbono y el agua, al calentarlos bajo presión en presencia de un catalizador de níquel, pueden obtenerse ácidos de los productos del craqueo del petróleo:

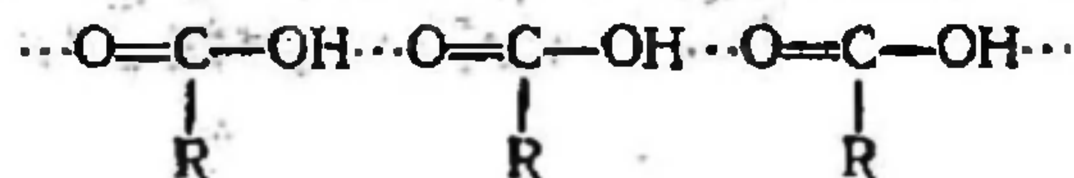


$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[300\,^\circ C;\ 150\ kgf/cm^2]{CO + H_2O;} CH_3{-}CH_2{-}COOH$$

Son conocidos también muchos otros métodos de síntesis de los ácidos.

§ 92. Propiedades físicas. Como podemos ver en la tabla 15, los ácidos tienen temperaturas de ebullición y de fusión anómalamente altos (comparándolas hasta con los alcoholes). Esto se explica por el hecho de que para ellos es característica una considerable asociación, condicionada por el enlace de hidrógeno. Estos enlaces se forman en los ácidos por la combinación del hidrógeno hidroxílico de una molécula y el oxígeno carbonílico de otra.

Los enlaces de hidrógeno en los ácidos se caracterizan por tener una mayor estabilidad que en los alcoholes, ya que el enlace O—H en las moléculas de los ácidos se encuentra más polarizado. La asociación de las moléculas puede ser lineal



pero es más característica la cíclica, o sea, la asociación dimérica. En estos dímeros la distancia internuclear entre dos átomos de oxígeno es igual a 0,27 nm (como en los alcoholes asociados); los átomos de hidrógeno están alejados de los átomos de oxígeno a diferentes distancias:

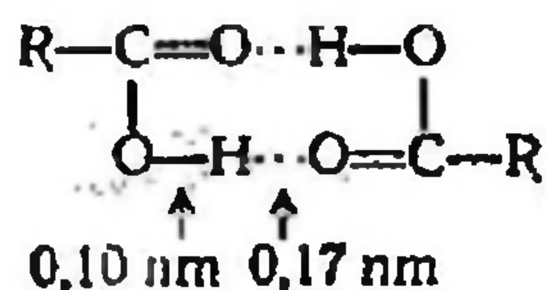


Tabla 15. **Propiedades físicas de algunos ácidos carboxílicos monobásicos**

Nombre	Fórmula	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa, d_4^{20}	Constante de disociación en el agua a 25 °C, $K_a \cdot 10^{-5}$
Fórmico	H—COOH	+8,4	100,7	1,22	17,7
Acético	CH_3—COOH	+16,6	118,1	1,049	1,75
Propiónico	C_2H_5—COOH	—22,0	141,1	0,99 (a 15 °C)	1,3
Butírico	C_3H_7—COOH	—7,9	163,5	0,96	1,5
Isobutírico	CH_3—CH(CH_3)—COOH	—47,0	154,5	0,95	1,4
Valeriánico	C_4H_9—COOH	—34,5	187,0	0,94	1,6
Caproico	C_5H_{11}—COOH	—3,9	205,8	0,92	1,32
Enántico	C_6H_{13}—COOH	—7,5	223,5	0,918	1,28
Palmítico	$C_{15}H_{31}$—COOH	+64,0	390 (se descompone)	0,84 (a 80 °C)	—
Esteárico	$C_{17}H_{35}$—COOH	69,4	360 (se descompone)	0,84 (a 80 °C)	—
Ciclopentanocarboxílico	—COOH	—4	215	1,05	—
Ciclohexanocarboxílico	—COOH	+31	232	1,03 (a 34 °C)	—
Benzoico	C_6H_5—COOH	122,0	249,0	—	6,5
Fenilacético	$C_6H_5CH_2$—COOH	76,7	265	—	5,6

La mayor parte de los ácidos se encuentran en estado asociado, en forma de dímeros, no sólo en estados líquido y sólido, sino también en gaseoso y en soluciones en los hidrocarburos. Sólo a altas temperaturas los dímeros se descomponen en monómeros.

En la tabla expuesta también puede observarse que con un aumento del radical hidrocarbúrico, ocurre un crecimiento paulatino de las temperaturas de ebullición. Las temperaturas de fusión, en general, también crecen, pero se observa una singular alternación: cada ácido con número par de átomos de carbono en



Fig. 27. Temperatura de fusión de los ácidos carboxílicos.

la molécula, se funde a una temperatura mayor que los dos adyacentes a él con un número impar de átomos de carbono (fig. 27). Los ácidos con cadenas normales tienen mayor temperatura de ebullición que sus isómeros con cadenas ramificadas. Con el aumento del radical hidrocarbúrico, disminuyen las densidades de los ácidos. Las densidades de los ácidos cíclicos son mayores que las de los acíclicos.

Los ácidos inferiores poseen un agudo olor ácido, los medios (de C_4 a C_8) tienen un olor rancio desagradable. Los ácidos grasos superiores (desde C_8) y los aromáticos no tienen olor.

Los ácidos inferiores se disuelven bien en el agua. Al aumentar el radical hidrocarbúrico la solubilidad en el agua disminuye. El radical hidrocarbúrico es hidrófobo (repele el agua al igual que los hidrocarburos). Comenzando desde C_9, los ácidos son casi insolubles en el agua. Sin embargo, todos los ácidos son solubles en soluciones acuosas de álcalis, formando sales. Los ácidos superiores, al igual que los hidrocarburos, se disuelven bien en los éteres y en el benceno.

Los cristales de los ácidos grasos superiores (por ejemplo, el esteárico) son resbaladizos (grasosos al tacto). Este fenómeno se explica de la forma siguiente. Las moléculas en los cristales están distribuidas en series paralelas, con los grupos carboxilos, vueltos unos hacia los otros (fig. 28). El plano en el cual se encuentran distribuidos los grupos metilos recibe el nombre de *plano*

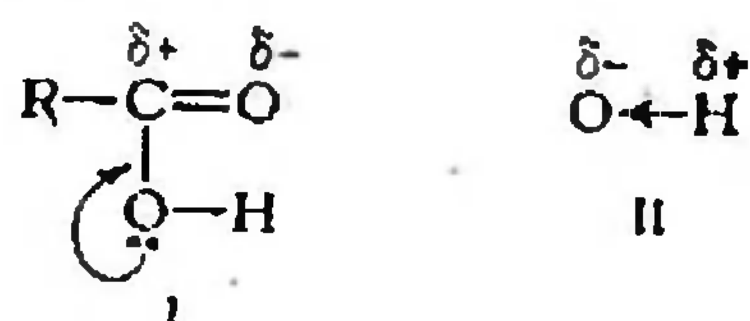


Fig. 28. Orientación de las moléculas en los cristales de los ácidos grasos.

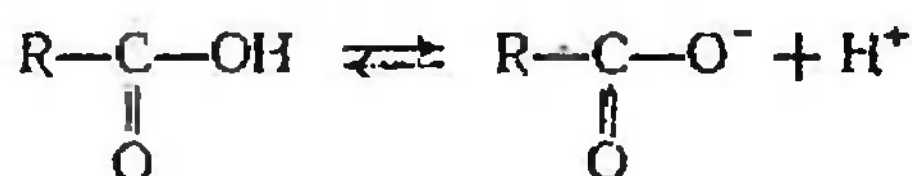
de clivaje de los cristales. El enlace entre los grupos metilo es más débil que el enlace entre los carboxilos, y por este plano ocurre un deslizamiento.

§ 93. Propiedades químicas. El grupo carboxilo formalmente es la composición de dos grupos: el carbonilo C=O y el hidroxilo OH. A consecuencia de la cercanía de estos grupos, ellos ejercen una gran influencia mutua, las propiedades del grupo carboxilo no son simplemente la suma de las propiedades del carbonilo y del hidroxilo. El grupo carboxilo es un nuevo grupo funcional con propiedades propias. Los ácidos carboxílicos se diferencian por sus propiedades de los aldehídos y de las cetonas, como también de los alcoholes.

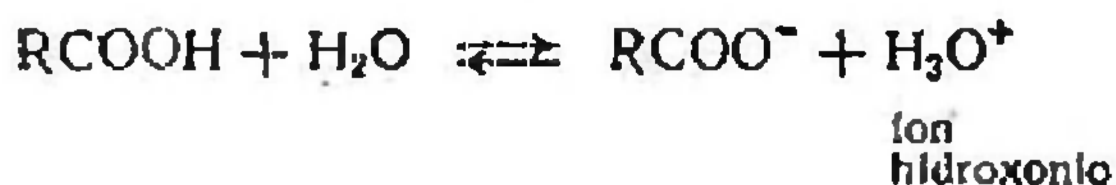
El grupo hidroxilo de los ácidos desprende con más facilidad el protón, que lo hace el grupo hidroxilo de los alcoholes. La causa de la intensificación de la acidez es la influencia del grupo carbonilo polar. El átomo de carbono carbonílico que tiene carga positiva, tiende a eliminar el déficit de electrones atrayendo las parejas electrónicas no sólo de los enlaces R—C y C=O, sino también de las parejas electrónicas libres del oxígeno del grupo hidroxilo. Por eso el oxígeno hidroxílico atraye con mayor fuerza la pareja electrónica del enlace O—H (I), fortaleciendo la carga positiva en el hidrógeno (II):



Los ácidos carboxílicos se disocian formando el *anión carboxilato* y un protón:



En la solución acuosa existe equilibrio:



La constante de equilibrio es la *constante de acidez* K_a

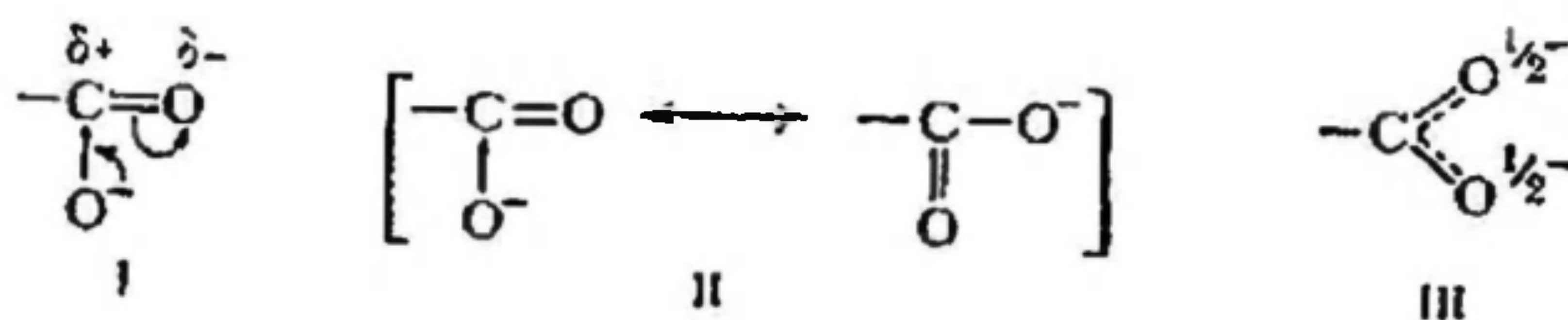
$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

La magnitud K_a sirve para comparar las fuerzas de los ácidos (véase la tabla 15).

Las soluciones acuosas de los ácidos cambian la coloración de los indicadores y son electrolitos. Aunque las propiedades ácidas en los ácidos carboxílicos están expresadas con mayor fuerza que

en los alcoholes y en el agua, pero en comparación con los ácidos minerales fuertes, éstos son ácidos débiles (exceptuando el ácido fórmico que es un ácido de fuerza media).

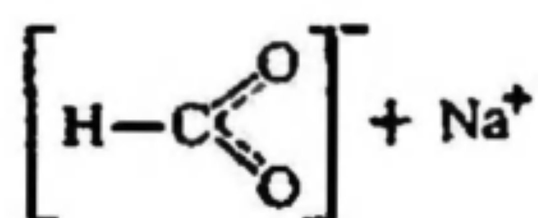
Como han demostrado las investigaciones roentgenoestructurales, en los aniones carboxilatos ambos átomos de oxígeno se encuentran a igual distancia del átomo de carbono, o sea, al formarse el anión ocurre una igualación de los enlaces. El anión carboxilato es un ejemplo típico de mesomería. Su estructura puede ser expresada por una serie de fórmulas: I, con la indicación de los desplazamientos electrónicos; II con un conjunto de fórmulas limitantes; III con una fórmula que posea enlaces equilibrados:



La deslocalización de los electrones, como ya conocemos, disminuye la energía. Por consiguiente, la formación del anión carboxilato es ventajosa energéticamente y es la segunda causa del aumento de la acidez de los ácidos carboxílicos en comparación con los alcoholes. La fórmula III muestra de forma particularmente evidente que los enlaces entre el carbono y el oxígeno no son ni simples, ni dobles, éstos son equilibrados.

De esta manera, ninguno de los enlaces carbono-oxígeno tiene carácter carbonílico.

Para el formiato de sodio en el anión carboxilato la longitud del enlace entre los átomos de carbono y ambos átomos de oxígeno es idéntica e igual a 0,127 nm, por consiguiente, ambos átomos de oxígeno están equilibrados:



La actividad del grupo carbonilo se determina por la magnitud de la carga positiva en el átomo de carbono, y en el grupo carboxilo la carga positiva del átomo de carbono en una gran medida es amortiguada mediante la conjugación con las parejas electrónicas libres del oxígeno hidroxílico. Bajo la influencia del grupo hidroxilo, el grupo carbonilo pierde su capacidad a entrar en reacciones con los reactivos nucleofílicos.

En los derivados funcionales de los ácidos no existe esta igualación en los enlaces carbono-oxígeno, como en el anión carboxilato. Por esto, por ejemplo, tales derivados de los ácidos, como los ésteres RCOOR', entran en algunas reacciones características a los grupos carbonilos.

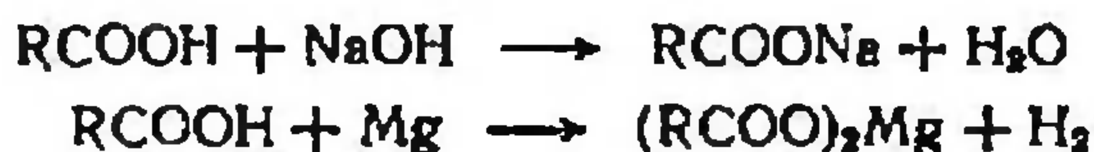
En la fuerza de los ácidos, o sea, en la facilidad de desprender el protón, ejerce también influencia el radical que está unido con el grupo carboxilo. De los valores de la constante de disociación mostrados en la tabla 15, podemos ver que el ácido fórmico es el más fuerte, y sus homólogos son más débiles. Esto puede comprenderse, si tenemos en cuenta que los grupos alquílicos, teniendo la propiedad de repeler los electrones, disminuyen la carga en el átomo de carbono del grupo hidroxilo y así, su influencia en el grupo OH.

La introducción en el radical, particularmente en la posición α, de los grupos que atraen los electrones, intensifica las propiedades ácidas (véase § 140). La existencia de un doble enlace en la posición α, β aumenta significativamente la fuerza de los ácidos carboxílicos y facilita la formación del anión carboxilato. Los ácidos aromáticos son más fuertes que los alifáticos; así, por ejemplo, el ácido benzoico C_6H_5—COOH es más fuerte que el acético.

Para los ácidos las reacciones más típicas están relacionadas con las propiedades ácidas, las reacciones que están acompañadas de la ruptura del enlace oxígeno-hidrógeno y también las reacciones de sustitución del grupo hidroxilo.

Para la parte restante de la molécula, son posibles las reacciones condicionadas por su estructura, o sea, por la existencia de un enlace múltiple, del anillo aromático y de otros grupos funcionales. Consideremos las reacciones más importantes.

1. Formación de las sales. Los ácidos carboxílicos fácilmente reaccionan con las bases, óxidos básicos, con metales activos. Como resultado ocurre la sustitución de hidrógeno del grupo carboxilo por un metal y se forman sales:



$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$
$$RCOOH + Mg \longrightarrow (RCOO)_2Mg + H_2$$

Las sales de los ácidos carboxílicos se hidrolizan con facilidad, al igual que las sales de ácidos débiles en general. Por esto las soluciones acuosas de las sales de los metales alcalinos tienen una reacción alcalina:



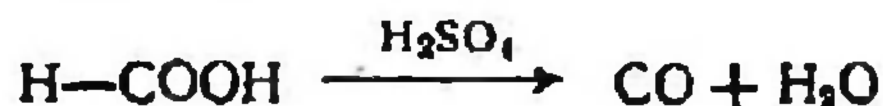
$$[CH_3COO]^- Na^+ + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + HO^-$$

Los ácidos minerales, al ser más fuertes, desplazan los ácidos carboxílicos de sus sales:



$$[CH_3COO]^- Na^+ + H^+ + Cl^- \longrightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

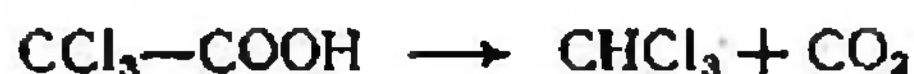
Los ácidos carboxílicos son resistentes a la acción de los ácidos minerales concentrados. El ácido fórmico es una excepción, ya que bajo la acción del ácido sulfúrico concentrado se descompone, desprendiendo óxido de carbono:



$$H\text{—}COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

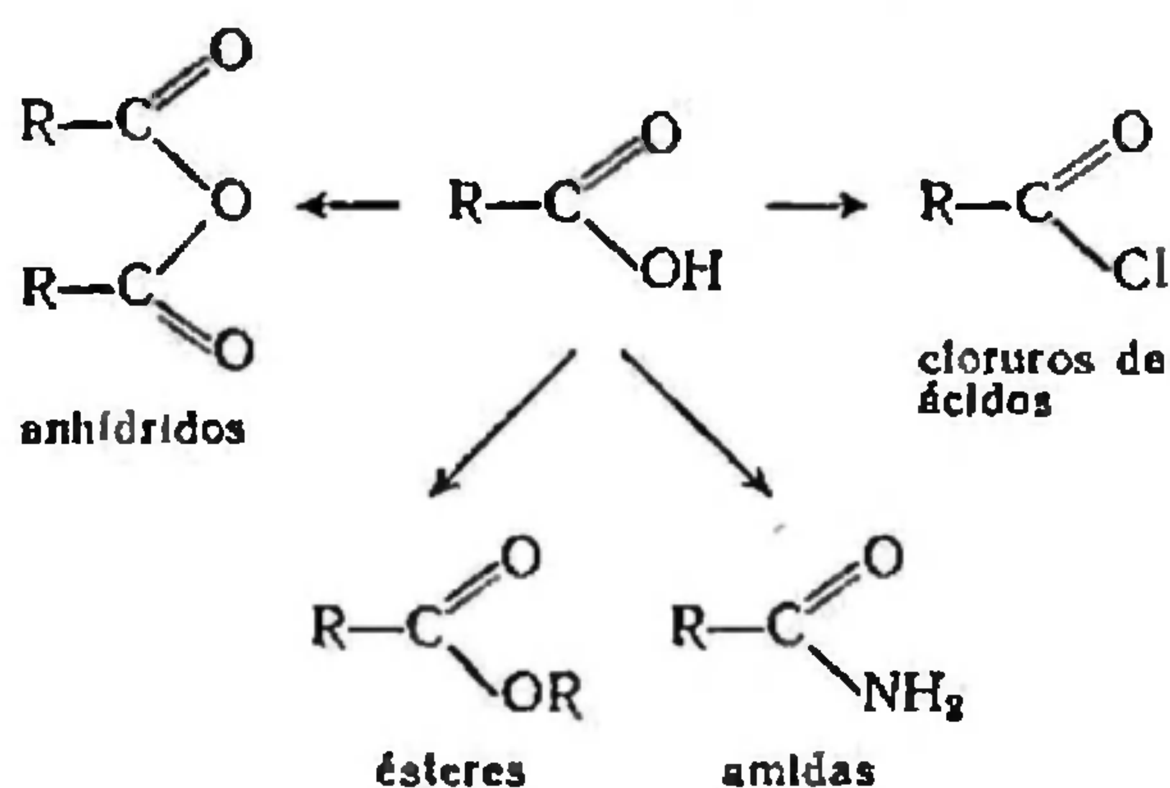
Muchas propiedades de las sales de los ácidos carboxílicos ya han sido observadas al estudiar otras clases de compuestos orgánicos. Estas son: la formación de hidrocarburos al fundirlas con álcalis y la destilación seca que conduce a la formación de aldehídos y cetonas.

Los propios ácidos son resistentes al calor, pero si en el carbono α hay un grupo aceptor de electrones fuerte, entonces la descarboxilación puede producirse al calentarlos hasta 100—150 °C. Por ejemplo, del ácido tricloroacético se forma el cloroformo y se elimina CO_2:



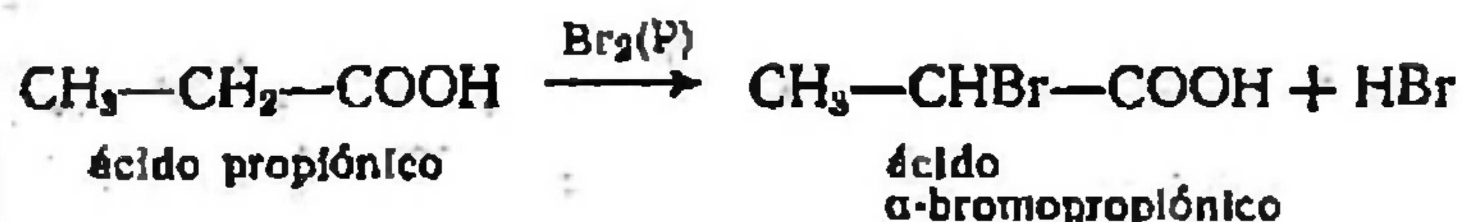
$$CCl_3—COOH \longrightarrow CHCl_3 + CO_2$$

2. Formación de derivados funcionales. Por medio de la sustitución de los grupos hidroxilos por diferentes grupos, pueden obtenerse derivados funcionales de los ácidos:



Es característico de estos compuestos el hecho de que en la hidrólisis se forman de ellos nuevamente los ácidos. Las reacciones de obtención de estos derivados, como también sus propiedades, serán estudiadas por separado.

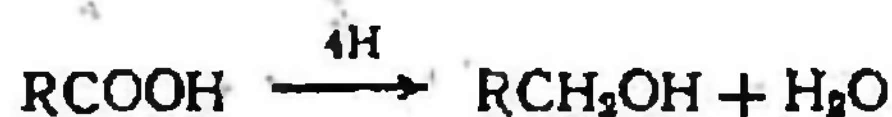
3. Acción de los halógenos sobre los ácidos (*reacción de Zelinski—Hell—Volhard*). En presencia del bromo y pequeñas cantidades de fósforo rojo, se forman ácidos α-bromosustituidos:



$$CH_3—CH_2—COOH \xrightarrow{Br_2(P)} CH_3—CHBr—COOH + HBr$$

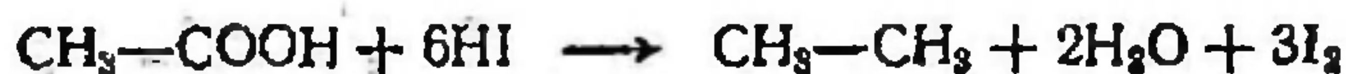
ácido propiónico — ácido α-bromopropiónico

4. Acción de los reductores. Los ácidos se reducen con dificultad. Bajo la acción de hidruro de litio aluminio $LiAlH_4$ o del diborano B_2H_6, los ácidos se reducen hasta los alcoholes primarios:



$$RCOOH \xrightarrow{4H} RCH_2OH + H_2O$$

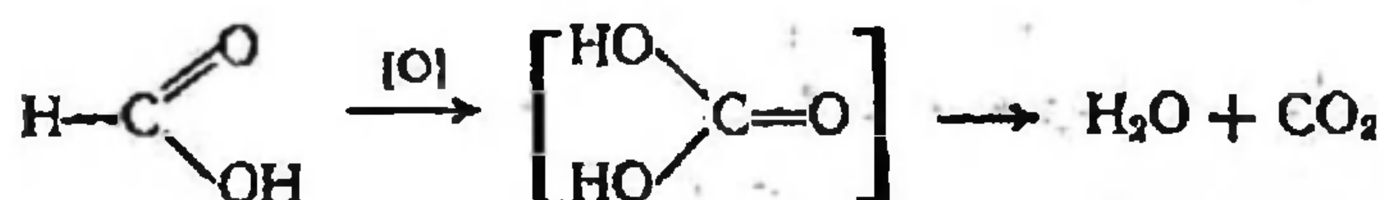
El yoduro de hidrógeno reduce a éstos hasta hidrocarburos:



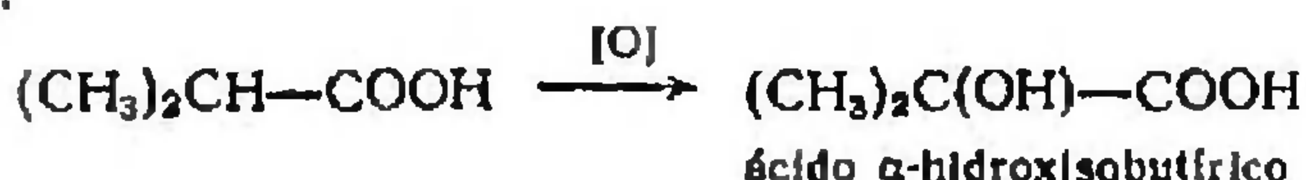
$$CH_3—COOH + 6HI \longrightarrow CH_3—CH_3 + 2H_2O + 3I_2$$

Con mayor facilidad se reducen los ácidos derivados, los cloruros de ácidos y los ésteres.

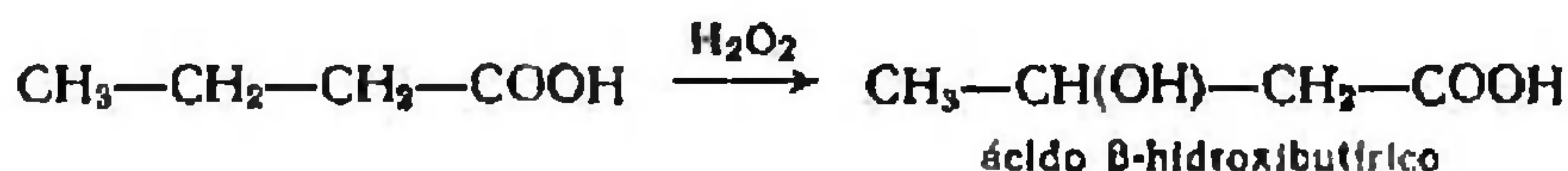
5. Acción de los oxidantes. Los ácidos saturados con cadena carbonada normal se oxidan con dificultad. Así, el ácido acético se emplea también en calidad de disolvente en las reacciones de oxidación con la mezcla crómica. A diferencia de otros ácidos, el ácido fórmico se oxida fácilmente, formándose además agua y CO_2:



Los ácidos con un átomo de carbono terciario dan en la oxidación hidroxiácidos con el mismo número de átomos de carbono en la molécula:

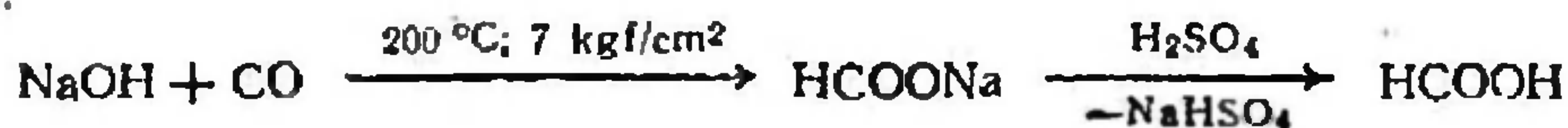


Al actuar el peróxido de hidrógeno se obtienen β-hidroxiácidos:



En los organismos animales los ácidos grasos también se oxidan hasta β-hidroxiácidos.

§ 94. **Representantes más importantes.** *Ácido fórmico* HCOOH. Por primera vez fue separado de las hormigas rojas de los bosques en el siglo XVII. Se encuentra también en el jugo de la ortiga urente. El ácido fórmico deshidratado es un líquido incoloro con olor picante y sabor ardiente que produce quemaduras en la piel. En la industria se obtiene al calentar el óxido de carbono con el hidróxido de sodio en forma de polvo, tratando posteriormente el formiato de sodio que se formó con ácido sulfúrico diluido:



El producto técnico después de la destilación o rectificación, es el ácido fórmico a un 85% (mezcla azeotrópica, cuya temperatura de ebullición es de 107 °C). Para obtener un ácido fórmico más concentrado, la suspensión de formiato de sodio con un exceso de ácido fórmico, obtenido anteriormente, se trata con ácido sulfúrico concentrado. En los laboratorios el ácido fórmico deshidratado se prepara deshidratando el ácido al 85% con el anhidrido fosfórico.

Como ya hemos señalado, el ácido fórmico se diferencia por una serie de particularidades. Bajo la acción de sustancias capaces de absorber el agua (ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4), el

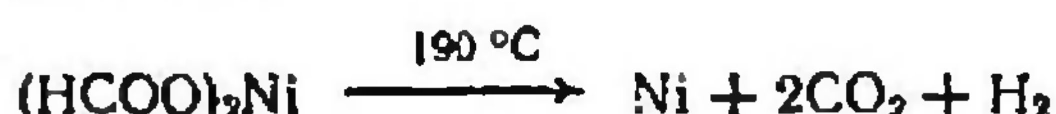
ácido fórmico se descompone. Esta reacción se utiliza para obtener el óxido de carbono puro.

En presencia de algunos metales, fraccionados en pequeños pedazos, principalmente del grupo del platino, el ácido fórmico se descompone con desprendimiento del dióxido de carbono:



$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$

La presencia del grupo aldehido en la molécula del ácido fórmico, condiciona las propiedades reductoras de éste. Ellos reducen las sales de algunos metales pesados: del $HgCl_2$ hasta el Hg_2Cl_2, las sales de la plata y del paladio hasta los metales libres (dan reacciones de espejos metálicos). El formiato de níquel se reduce hasta el níquel libre:

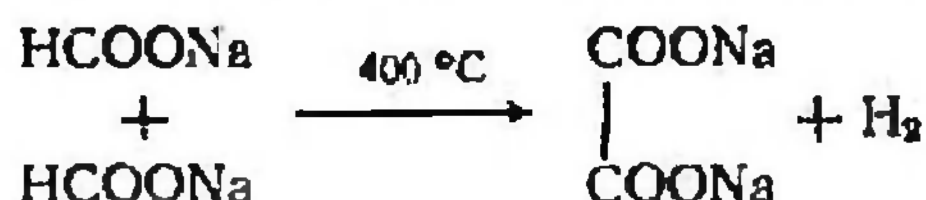


$$(HCOO)_2Ni \xrightarrow{190\,^{\circ}C} Ni + 2CO_2 + H_2$$

El níquel que se obtiene en forma de polvo fino, se utiliza para la hidrogenación catalítica.

El ácido fórmico se emplea en la industria textil en calidad de mordiente en el teñido de las telas, en la industria de las pieles (curtido de las pieles), y también para difirentes síntesis.

En rápido calentamiento del formiato de sodio hasta 400 °C, se forma una sal del ácido oxálico nombrada oxalato de sodio:



$$\begin{matrix} HCOONa \\ + \\ HCOONa \end{matrix} \xrightarrow{400\,^{\circ}C} \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + H_2$$

Esta reacción se utiliza en la obtención industrial del ácido oxálico.

Ácido acético CH_3COOH está difundido ampliamente en la Naturaleza; se encuentra en las secreciones de los animales (orina, bilis y excrementos), en las plantas (en las hojas verdes), se forma en la fermentación, putrefacción, en el vino y la cerveza agrios, está contenido en la leche agria y en el queso. Se forma en la oxidación de muchas sustancias orgánicas. El ácido acético deshidratado tiene una temperatura de fusión de +16,6 °C, los cristales son transparentes como el hielo, por esto él ha recibido el nombre de ácido acético *glacial*. Por primera vez fue obtenido en esta forma a finales del siglo XVIII por el científico ruso T. E. Lovits. El ácido acético técnico corriente tiene una concentración de 70—80%.

El ácido acético puede obtenerse por cualquiera de los métodos generales de obtención de los ácidos. En la industria éste se produce por oxidación del acetaldehido con el oxígeno del aire en presencia de catalizadores de manganeso, por la fermentación acética de los líquidos que contienen alcohol etílico. Este último método corresponde a los procesos biológicos (microbiológicos). Bajo la acción de los microorganismos que provocan la fermentación acetica cuyos gérmenes siempre están presentes en el aire,

los líquidos que contienen alcohol se "acidifican", formando el vinagre natural. El proceso es complejo, pero el resumen de las ecuaciones de las reacciones puede escribirse así:

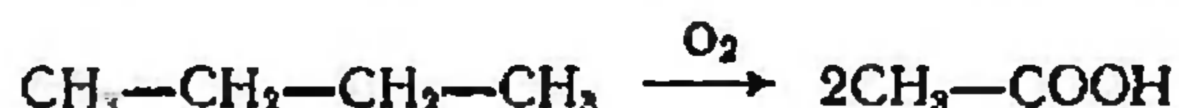


$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

El vinagre natural contiene cerca del 5% de ácido acético. Partiendo de él, mediante la destilación fraccionada se prepara la esencia de vinagre (ácido al 70—80%) que se emplea en la industria alimenticia para la conservación de las viandas, hongos y pescado.

El ácido acético también se obtiene en la destilación seca de la madera, este método ahora tiene importancia sólo para la utilización de los desechos de la industria forestal.

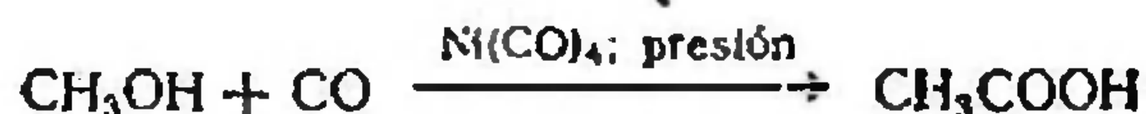
En los últimos años han alcanzado gran importancia los métodos industriales de obtención del ácido acético de los hidrocarburos del petróleo. En uno de estos métodos el ácido se produce mediante la oxidación directa del butano (a 200 °C, 500 kgf/cm²):



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{O_2} 2CH_3—COOH$$

Al igual que en muchos otros procesos modernos, el éxito por completo depende de la pureza del butano.

El ácido acético se obtiene también del alcohol metílico mediante la oxosíntesis en presencia del tetracarbonilo de níquel $Ni(CO)_4$:



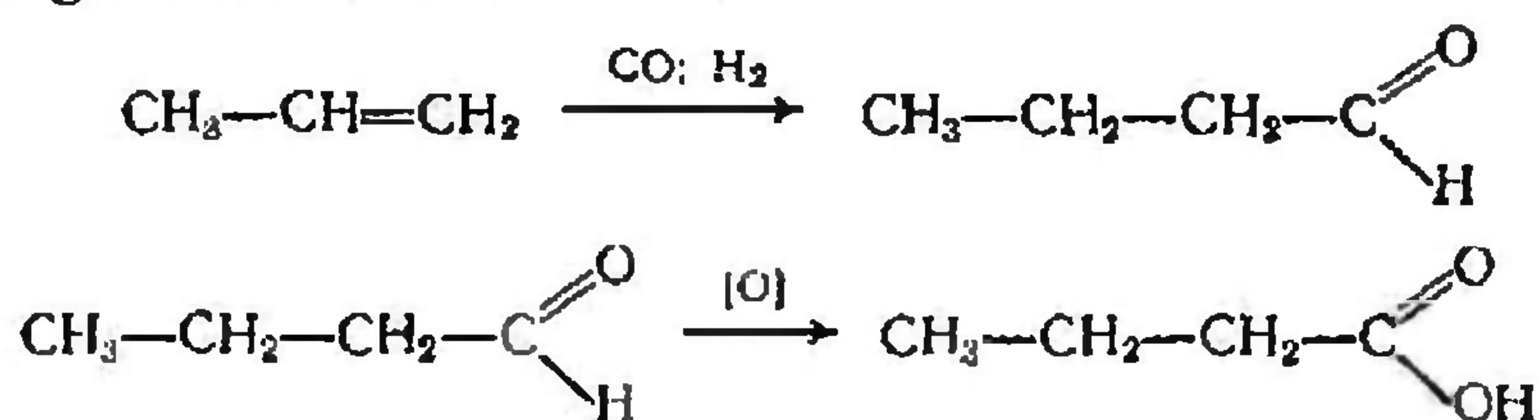
$$CH_3OH + CO \xrightarrow{Ni(CO)_4;\ presión} CH_3COOH$$

Ha sido elaborado un método el cual sirve de sustancia inicial, el nitroetano (véase § 122).

El ácido acético se caracteriza por su resistencia con relación a los oxidantes y a los ácidos minerales concentrados. Es miscible en todas las proporciones con el agua, el alcohol, el éter y el benceno. El ácido glacial es un buen disolvente de muchas sustancias orgánicas.

El ácido acético se utiliza ampliamente en la industria química para diversas síntesis. Grandes cantidades de ácido se emplean en la obtención de ésteres; el etilacetato, propilacetato, acetato de celulosa, para obtener el anhidrido acético y el ácido monocloroacético. Las sales del ácido acético, acetatos de diferentes metales, tienen una amplia utilización. Los acetatos de aluminio, cromo y hierro se emplean para teñir las telas, en calidad de mordientes. Las sales de cobre se utilizan para luchar contra las plagas de las huertas, campos y bosques (verde de París). Las sales de plomo, el azúcar del plomo $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ y el vinagre del plomo $(CH_3COO)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$, encuentran utilidad en la preparación del albayalde de plomo y fomentos plúmbicos (extracto de saturno) en la medicina.

Ácido butírico $CH_3CH_2CH_2COOH$. En la industria se obtiene mediante la oxidación del aldehido butírico por el oxígeno del aire en presencia de catalizadores de manganeso. El aldehido se prepara por la oxosíntesis, o sea, del propileno y el gas de síntesis. Esquema general de la reacción:



Este ácido también se obtiene por la fermentación de los azúcares (fermentación butírica).

El ácido butírico se contiene en la mantequilla en una cantidad de 2,4% en forma de éster de glicerina, de donde fue por primera vez separada (Chevreul, 1814). Al ponerse la mantequilla rancia (cuando se guarda durante un largo tiempo), a la par con otros productos de la descomposición se forma el ácido butírico libre, que le da a la mantequilla un sabor y olor desagradable. El ácido butírico se encuentra en las secreciones sudoríperas (el desagradable olor del sudor es el olor del ácido butírico).

Además del ácido butírico en la composición de las grasas y aceites naturales, en forma de ésteres de la glicerina, entran también otros ácidos grasos con cadena normal y número par de los átomos de carbono en la molécula (de C_6 a C_{24}). Por ejemplo, el *ácido caproico* $CH_3(CH_2)_4COOH$ se contiene en la grasa de cabra. De ahí proviene su nombre (del latín *caper* — cabra). Más detalles sobre la composición de las grasas y sus propiedades, pueden encontrarse en el § 111.

Los ácidos con número impar de los átomos de carbono y con isoestructura, se encuentran en la Naturaleza más raras veces, principalmente en los aceites volátiles; por ejemplo, el *ácido isovaleriánico* en el aceite volátil de las raíces de la planta medicinal valeriana.

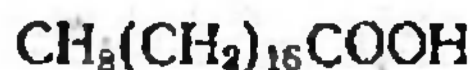
Los derivados de los ácidos caproico y *enántico* $CH_3(CH_2)_5COOH$ se utilizan para obtener fibras poliamidas sintéticas.

Un lugar especial entre los ácidos grasos lo ocupan los ácidos de alto peso molecular: *palmítico* y *esteárico*:



$CH_3(CH_2)_{14}COOH$

ácido palmítico



$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

ácido esteárico

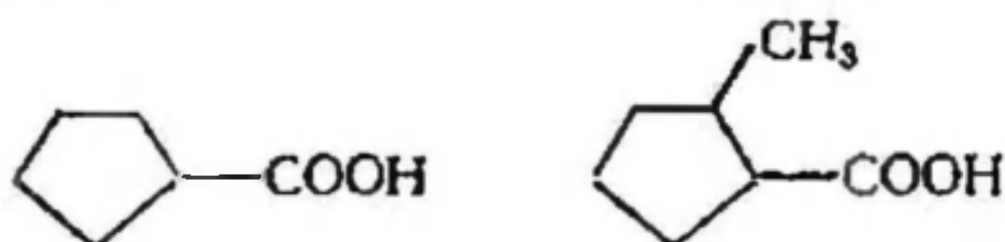
Los glicéridas de estos ácidos constituyen la mayor parte de los aceites y grasas naturales.

En la actualidad, grandes cantidades de ácidos grasos superiores se obtienen por la oxidación de las parafinas. La oxidación se realiza soplando aire a través de la parafina fundida en pre-

sencia de los óxidos de manganeso a 100 °C. Después del lavado, los ácidos inferiores (de C_1 a C_4) pasan a la solución, de donde se separan mediante la destilación. Los ácidos grasos superiores de C_5 a C_{22} se neutralizan, luego se separan por acción del ácido sulfúrico y después se destilan. De 1000 kg de parafina se obtienen de 50 a 60 kg de ácidos inferiores y de 600 a 700 kg de ácidos superiores.

Los ácidos grasos que se obtienen del petróleo, se emplean en la técnica. De ellos se preparan jabones, lubrificantes para proteger los metales, se utilizan en la industria minera y en la de labrado de los metales, en la elaboración de gomas, linoleum y artículos de pinturas y lacas.

Ácidos nafténicos son ácidos del petróleo (descubiertos por M. V. Markóvnikov, 1892). El petróleo natural contiene una cantidad pequeña de estos ácidos (hasta el 1%). Generalmente éstos son ácidos alicíclicos con ciclo de cinco miembros, o sea, el ácido ciclopentanocarboxílico y sus homólogos, por ejemplo:



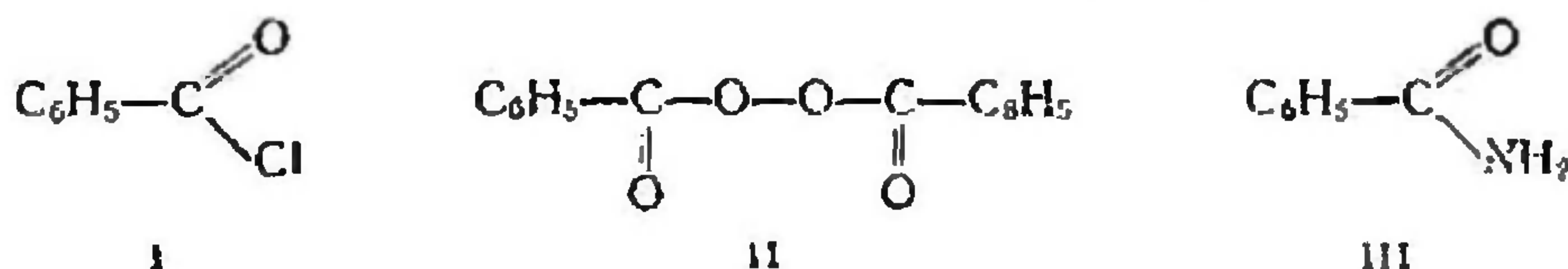
En la purificación de los productos del petróleo con álcali, se forman sales sódicas de éstos ácidos, las que son detergentes, así llamado *jabón nafténico*.

Los naftenatos de cobalto, manganeso, plomo y otros metales, *secantes*, se emplean como catalizadores para endurecer el aceite cocido (véase § 111).

Ácido benzoico $C_6H_5—COOH$ es el representante más importante de los ácidos aromáticos. Está difundido en la Naturaleza en el mundo vegetal: en los bálsamos, en el incienso y en los aceites volátiles. En los organismos animales se encuentra en los productos de la descomposición de las sustancias proteicas. Es una sustancia cristalina, cuya temperatura de fusión es de 122 °C, se sublima fácilmente. En el agua fría es poco soluble, al elevar la temperatura, su solubilidad en el agua aumenta; es soluble en el alcohol y en el éter.

Se obtiene en la industria por la oxidación del tolueno u otros homólogos de benceno con una sola cadena lateral en la molécula y por la hidrólisis del benzotricloruro $C_6H_5—CCl_3$.

El ácido benzoico, al igual que los ácidos grasos, forma derivados funcionales comunes a los ácidos: cloruro de benzoilo I, peróxido de benzoilo II, amida del ácido benzoico III:



Además, para los ácidos benzoicos son posibles las reacciones de sustitución en el núcleo, la halogenación, nitración y sulfonación. El grupo carboxilo pertenece a los orientantes *meta*, por eso en las reacciones de sustitución electrofílica se forman derivados *meta*: los ácidos *m*-bromobenzoico, *m*-nitrobenzoico y otros.

§ **95. Jabones y detergentes.** Las sales de los ácidos grasos superiores se denominan de *jabones*. El jabón sólido corriente es una mezcla de sales sódicas, generalmente de los ácidos palmítico y esteárico. La mezcla de las sales potásicas dan un *jabón verde* líquido. Se obtiene los jabones de las grasas vegetales y animales mediante la hidrólisis (saponificación) de éstos en un medio alcalino, o a partir de los ácidos grasos sintéticos:


Grasa $\xrightarrow{\text{hidrólisis en un medio alcalino}}$ Glicerina + Sales de ácidos grasos (jabón)

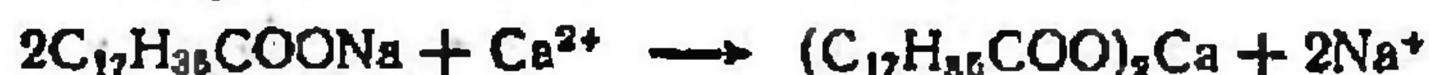
Las grasas sólidas (naturales y obtenidas por la hidrogenación de las grasas líquidas) dan jabones duros. Las grasas líquidas (que contienen muchos ácidos líquidos no saturados) dan jabones más blandos.

El poder detergente del jabón está enlazado con su *actividad superficial* o sea, con el poder de disminuir bruscamente la tensión superficial del agua, provocando la humectación de las superficies (o partículas) y contribuyendo a la formación de emulsiones, suspensiones y otros. Este es un proceso fisicoquímico complejo.

Todas las impurezas de los *hidrófobos* (que tienden a ser expulsados por el agua) no se humedecen por el agua, sino que ésta se desliza de ellas en forma de gotas. Si al agua se le añade una solución jabonosa u otra sustancia tensoactiva, el poder humectante del agua crece.

Las moléculas del jabón R—COONa están compuestas de grupos *hidrófobos*, — un radical hidrocarbúrico que tiene poca afinidad al agua, y de grupos polares *hidrofílicos* (buscadores del agua) COONa. El grupo hidrofílico está sumergido en el agua y el hidrofóbico es expulsado del agua (fig. 29). Gracias a esta orientación de las moléculas del jabón en el límite de dos fases, la tensión superficial disminuye mientras que el poder humectante y espumígeno de la solución jabonosa, y por consiguiente, su acción detergente aumenta.

Los jabones corrientes poseen diferente poder detergente en el agua cruda y en el agua blanda. En el agua cruda (rica en sales de calcio, magnesio y hierro) se forman copos de sales insolubles y la acción detergente del jabón disminuye:


$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca^{2+} \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2Na^+$$

En el agua de mar lavar con jabón corriente es imposible. Los precipitados de las sales de calcio y magnesio hacen la tela

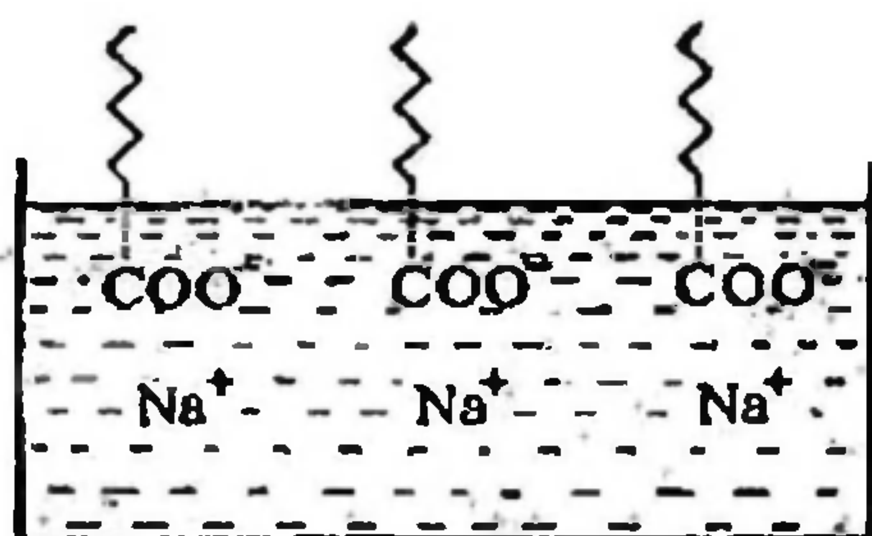


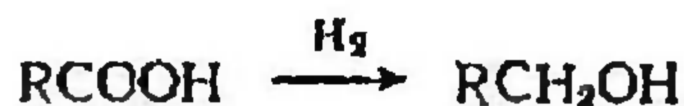
Fig. 29. Disposición de las moléculas en soluciones de jabón.

áspera. La deficiencia del jabón consiste también en que al actuar el agua sobre él, éste se hidroliza parcialmente como una sal de un ácido débil y se crea un medio alcalino que actúa perjudicalmente en algunos tipos de telas.

En la actualidad para lavar en condiciones domésticas y para enjuagar las lanas y las telas, en la industria se utilizan medios detergentes sintéticos (detergentes) que poseen una acción detergente más fuerte en comparación con el jabón, no estropean las telas y pueden emplearse en aguas crudas y de mar.

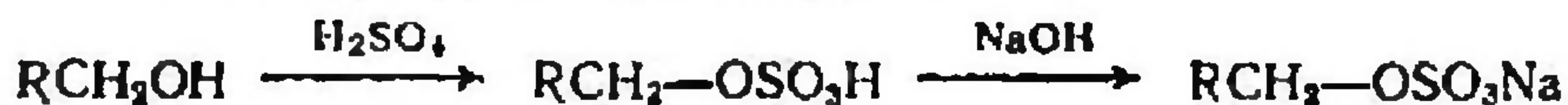
Las moléculas de las sustancias detergentes sintéticas, al igual que los jabones, contienen un grupo hidrofílico polar (pero de otro carácter) unido al radical hidrocarbúrico. La dimensión del radical hidrocarbúrico lo mismo que en el jabón corriente es de C_{12} a C_{18}.

Las grasas no alimenticias y los productos de elaboración del petróleo sirven de materia prima para la obtención de las sustancias detergentes sintéticas. En la oxidación de la parafina por el aire, además de ácidos grasos, como productos secundarios se forman alcoholes grasos superiores. Los alcoholes grasos superiores pueden obtenerse también por la hidrogenación catalítica de los ácidos grasos superiores:



$$RCOOH \xrightarrow{H_2} RCH_2OH$$

Bajo la acción del ácido sulfúrico concentrado los alcoholes grasos superiores forman ésteres ácidos, o sea, ácidos alquilsulfónicos que poseen las propiedades de los ácidos fuertes y con los álcalis forman las sales, *alquilsulfatos*:



$$RCH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} RCH_2—OSO_3H \xrightarrow{NaOH} RCH_2—OSO_3Na$$

Estas sales poseen un maravilloso poder detergente.

En la sulfocloración fotoquímica de las parafinas (véase § 20) se forman sulfacloruros, de los cuales al actuar en álcali sobre ellos se producen las sales de los ácidos sulfónicos, los *alquilsulfonatos* RSO_3Na, que también son buenos medios detergentes.

Los alquilsulfonatos se obtienen de los hidrocarburos aromáticos con una cadena lateral larga, que se someten a la sulfona-

ción y posteriormente se tratan con álcali:



Los alquilsulfatos, alquilsulfonatos y alquilarilosulfonatos pueden utilizarse en el agua cruda (sus sales cálcicas son solubles). Estas siendo las sales de ácidos fuertes, no se hidrolizan, y por eso no se crea el medio alcalino. En calidad de catión en la composición de estas sustancias tensoactivas pueden servir no sólo el sodio, sino también el calcio, el aluminio, las bases orgánicas, por ejemplo, las aminas y otros.

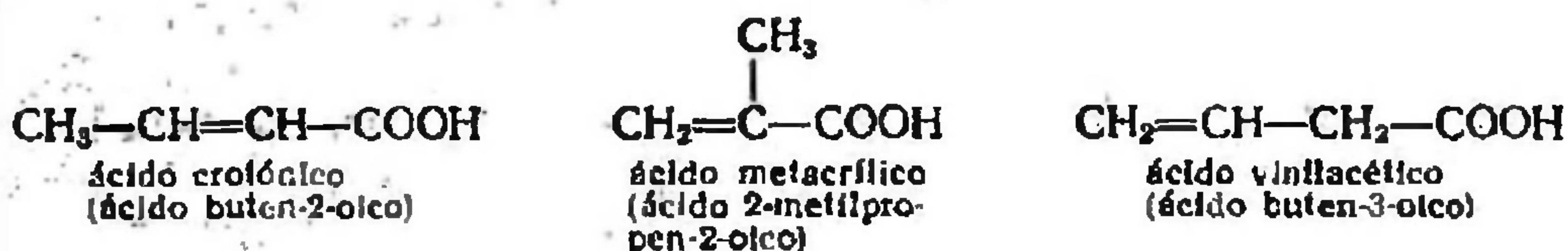
Los tipos de compuestos enumerados componen el grupo de sustancias detergentes aniónicas. Existen también otras sustancias detergentes, las catiónicas, amfóteras y otros.

Los medios detergentes sintéticos modernos son composiciones complejas, compuestas por sustancias con actividad superficial, sales fosfatadas, silicatos, bicarbonato sódico, sustancias odorantes y blanqueadores ópticos para aumentar la blancura de las telas.

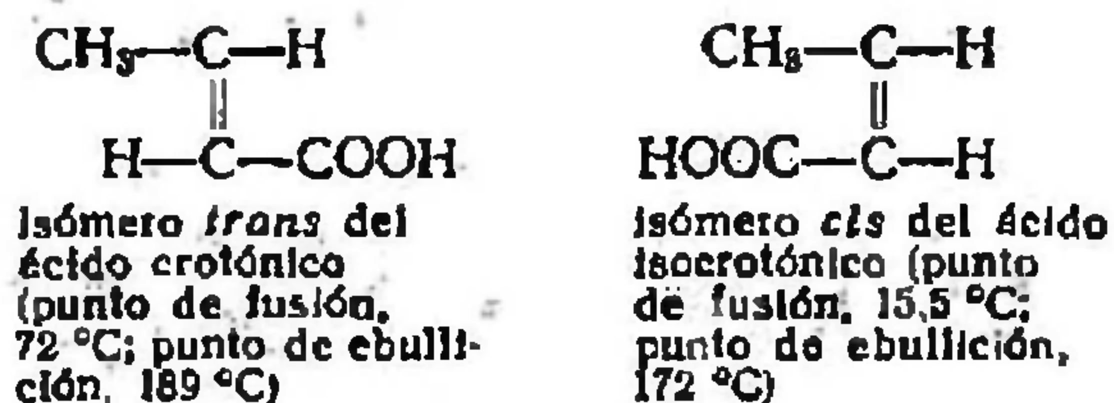
El poder detergente de los medios detergentes sintéticos es alrededor de 10 veces mayor que el del jabón corriente. En los últimos años la producción de medios detergentes sintéticos ha crecido extraordinariamente y la producción del jabón corriente ha disminuido.

ÁCIDOS MONOBASICOS NO SATURADOS

§ 96. Isomería. Métodos de obtención. En las moléculas de los ácidos no saturados en el radical que está unido con el grupo carboxilo existen enlaces múltiples. Los ácidos no saturados con un doble enlace en la molécula tienen la fórmula general $C_nH_{2n-1}COOH$. El más simple de ellos es el *ácido acrílico* $CH_2=CH—COOH$. La isomería de sus homólogos está condicionada por la isomería de cadena y de posición del doble enlace en relación al carboxilo. De esta forma, para los ácidos de composición C_3H_5COOH son conocidos los siguientes isómeros:



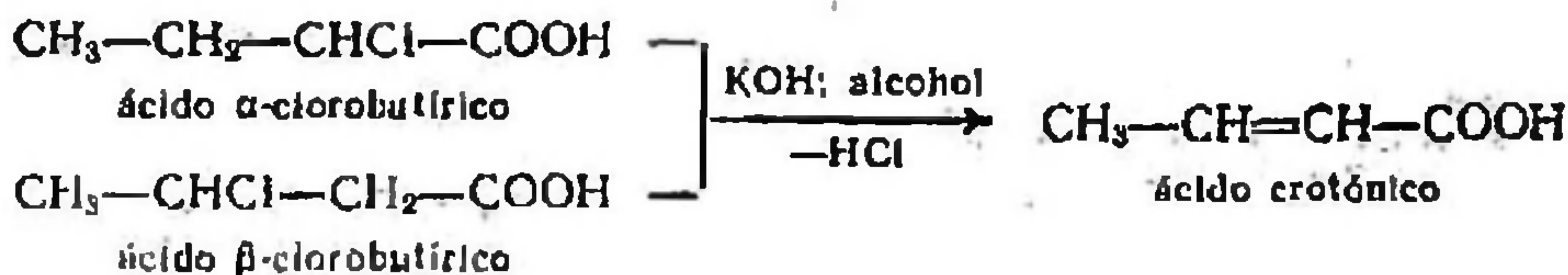
Además, al igual que para otros compuestos etilénicos, para los ácidos no saturados es posible la isomería *cis-trans*:



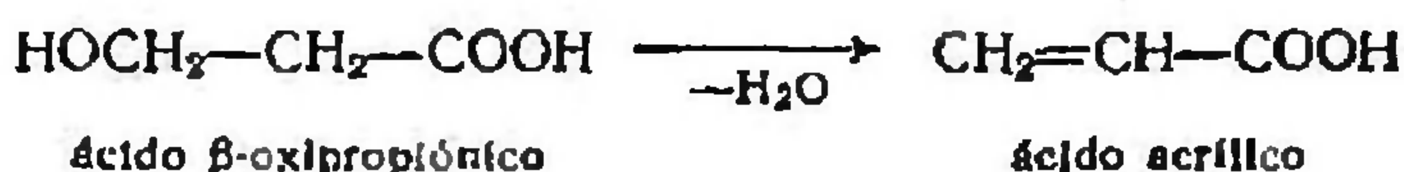
Los ácidos no saturados pueden obtenerse por los siguientes métodos:

1. De los ácidos saturados sustituidos mediante la formación de un doble enlace en el radical.

a) Deshidrohalogenación de los ácidos halogenados:

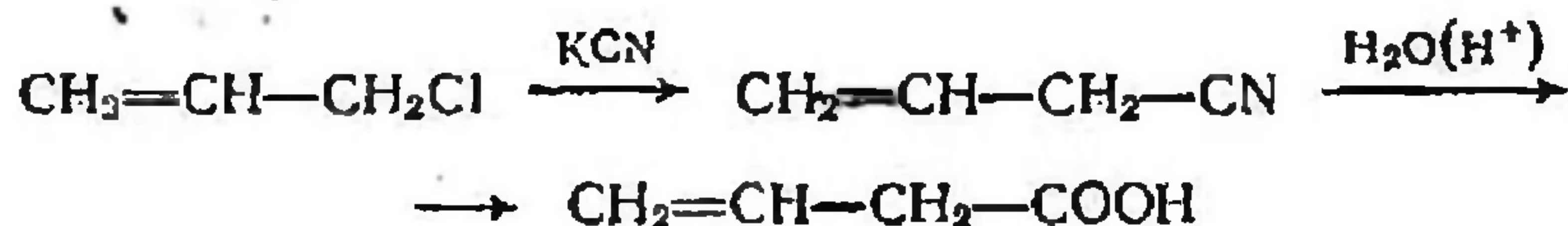


b) Deshidratación de los oxiácidos:



Con particular facilidad transcurren las reacciones de los compuestos que contienen grupos a desprender en posición β (Cl, OH y otros).

2. De los compuestos no saturados halogenados por la síntesis a través de los nitrilos:



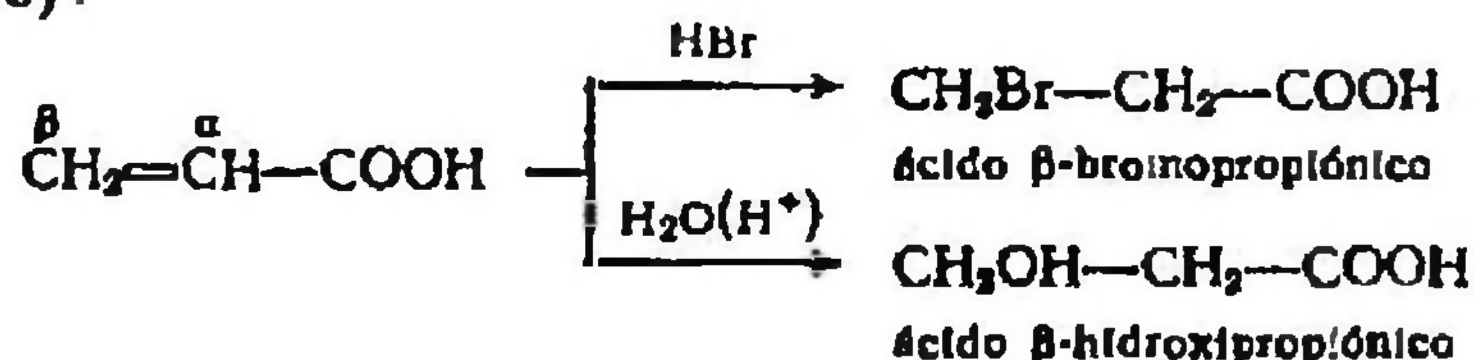
§ 97. Propiedades físicas y químicas. La acidez de los ácidos no saturados es mayor que la de los saturados correspondientes. Así, el ácido acrílico es aproximadamente 4 veces más fuerte que el propiónico.

La influencia del enlace múltiple en particular se ejerce si éste se encuentra en las posiciones α, β respecto al carboxilo. En este caso el protón se desprende más fácil, ya que se forma un anión carboxilato $\overset{\beta}{C}H_2{=}\overset{\alpha}{C}H—C{=}O$ (con O^- unido al C del carboxilo) debido a la conjugación.

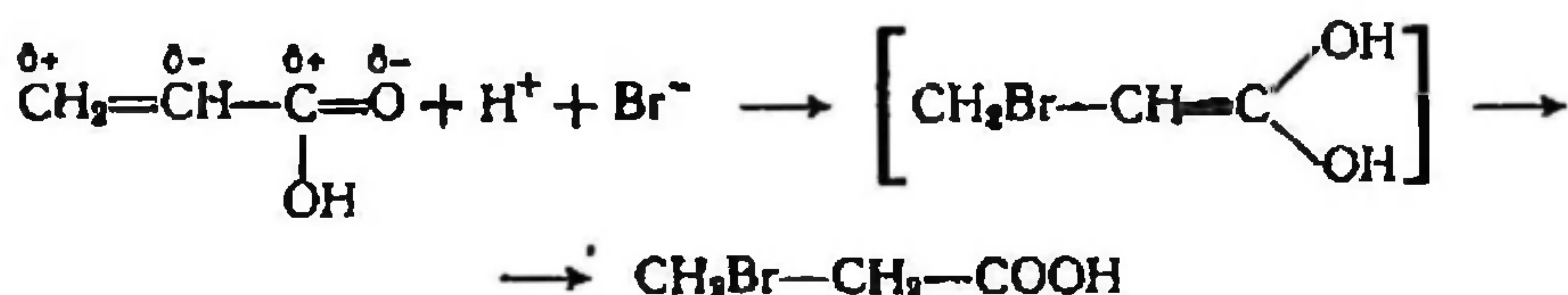
A medida que el enlace múltiple se encuentre más alejado del grupo carboxilo, su influencia disminuye.

Una serie de las propiedades de los ácidos no saturados están condicionadas por las propiedades del grupo carboxilo (*formación de sales, ésteres* y otros) y del doble enlace (diferentes tipos de *reacciones de adición*). Los ácidos que tienen el doble enlace cerca del carboxilo, o sea, los ácidos α,β-insaturados, poseen propiedades específicas. Así, por ejemplo, la adición de los halogenuros de hidrógeno y la hidratación transcurren contra la regla

de Markóvnikov, por el tipo de adición 1,4 (como en los sistemas conjugados):



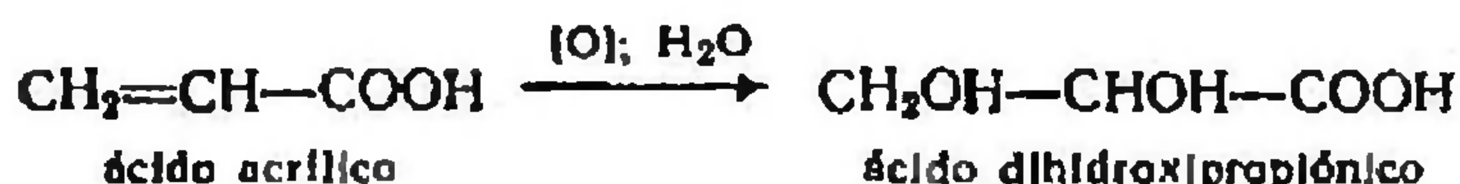
En la primera fase el protón se adiciona al oxígeno del grupo carboxilo, el nucleofilo ataca al carbono β, y el doble enlace pasa a la posición 2,3. Posteriormente el producto intermedio se polimeriza:



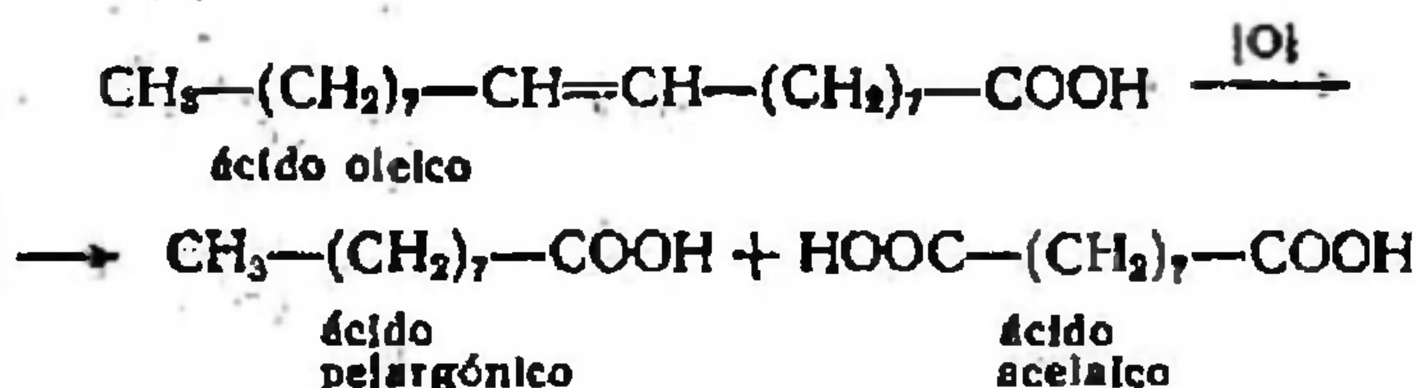
La reacción de adición del bromo (o del yodo) es característica de los ácidos no saturados. Por la cantidad de bromo o yodo que se adiciona puede determinarse el número de enlaces múltiples.

Similarmente transcurren otras reacciones de adición.

A diferencia de los ácidos saturados difíciles de oxidar, los ácidos no saturados, al igual que las olefinas, se oxidan fácilmente. En una cuidadosa oxidación con una solución alcalina de permanganato de potasio se forman dihidroxiácidos:



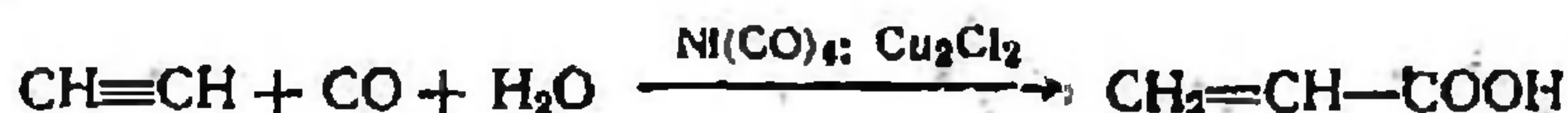
En la oxidación enérgica ocurre una ruptura de la molécula por el doble enlace y se forma una mezcla de diferentes productos, por la cual puede determinarse el lugar del doble enlace. De esta forma fue establecida la posición del doble enlace en el ácido oleico:



§ 98. **Algunos representantes.** Acido *acrílico* (*propenoico*) es un líquido con olor sofocante; punto de ebullición, 140 °C, puntos de fusión, +13 °C y la d_4^{20}, 1,06. Es miscible con el agua en todas proporciones. En la industria se obtiene por la hidrólisis del acrilonitrilo



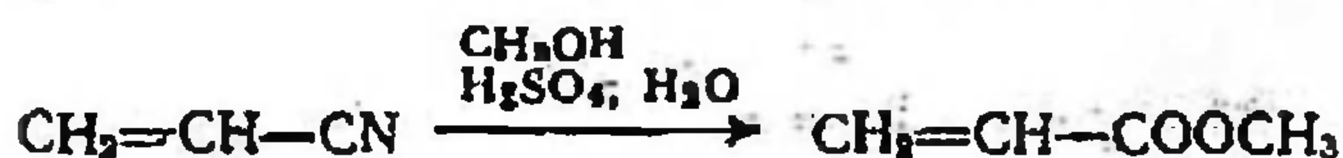
o del acetileno por la reacción de carbonilización (*reacción de Reppe*):



$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4;\ Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}COOH$$

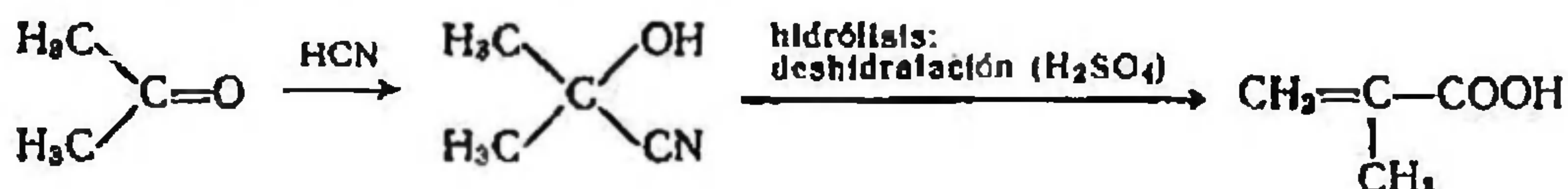
El ácido mismo y sus derivados (acrilonitrilo y ésteres) se polimerizan fácilmente y sirven como materia prima para la obtención de diversos compuestos de alto peso molecular.

Se utiliza ampliamente en la industria el éster metílico del ácido acrílico, el *metilacrilato*, el cual se polimeriza fácilmente formando productos transparentes. Se obtiene el metilacrilato del acrilonitrilo y el alcohol metílico en presencia del ácido sulfúrico:



$$CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow[H_2SO_4;\ H_2O]{CH_3OH} CH_2{=}CH{-}COOCH_3$$

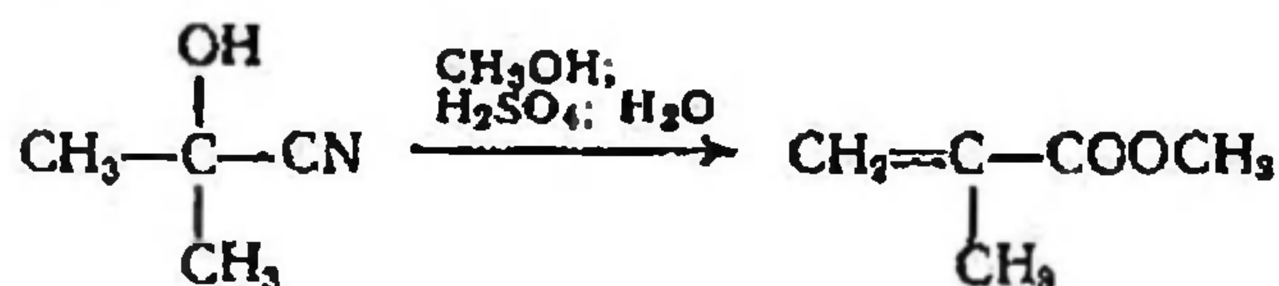
Ácido metacrílico es un líquido; punto de ebullición, 160 °C; punto de fusión, 15 °C; d_4^{20}, 1,05. Se obtiene en la industria a partir de la acetona y el ácido cianhídrico:



$$(H_3C)_2C{=}O \xrightarrow{HCN} (H_3C)_2C(OH)CN \xrightarrow{\text{hidrólisis; deshidratación } (H_2SO_4)} CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$$

Los derivados del ácido metacrílico también sirven de monómeros en las reacciones de polimerización.

El derivado más importante es el *metilmetacrilato* que se obtiene de la cianhidrina de acetona, al calentarla con el alcohol metílico en presencia del H_2SO_4:



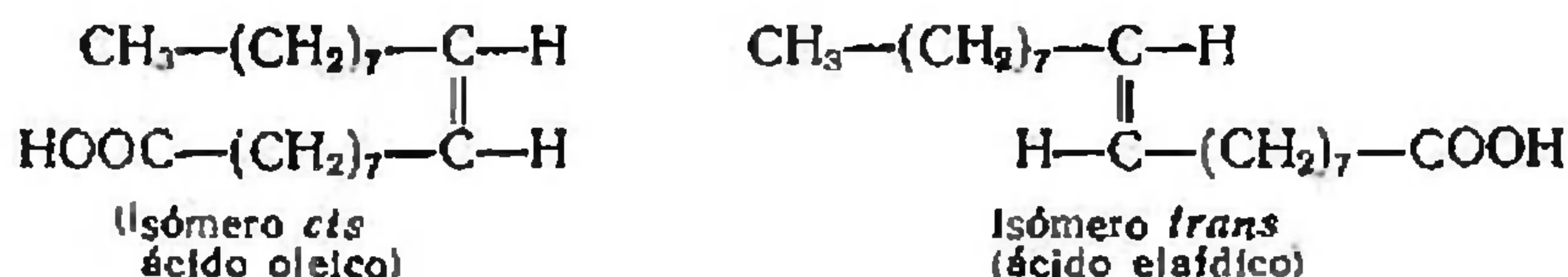
$$CH_3{-}C(OH)(CH_3){-}CN \xrightarrow[H_2SO_4;\ H_2O]{CH_3OH;} CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3$$

En la polimerización del metilmetacrilato se obtiene el polimetilmetacrilato, el llamado cristal orgánico (véase § 185).

Ácido sórbico es el representante de los ácidos con dos dobles enlaces en la molécula $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$. Es una sustancia cristalina con punto de fusión de 134 °C. Se encuentra en la Naturaleza y también se obtiene sintéticamente (véase § 101). El ácido sórbico es un agente conservador de los productos alimenticios muy valioso. A una concentración aproximadamente de 0,1 % protege del deterioro los productos de la carne y del pescado, los productos culinarios elaborados, el queso, evita que se agrien los jugos de frutas y bayas, siropes, vinos y otros.

Ácido oleico $C_{17}H_{33}COOH$ es uno de los ácidos no saturados superiores más importantes. Está bastante difundido en la Naturaleza: en forma de ésteres con la glicerina entra en la com-

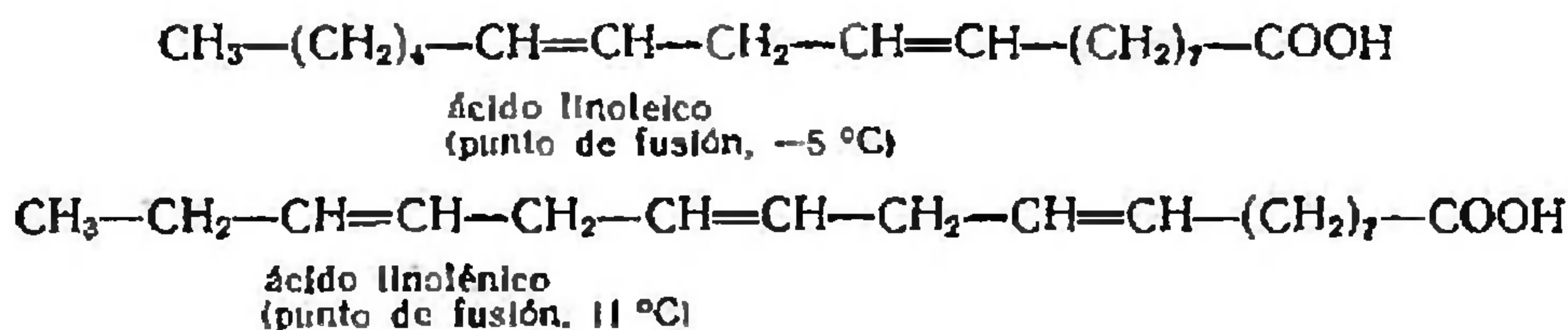
posición de todas las grasas (en algunas grasas su contenido alcanza hasta el 50% de la masa total de los ácidos). Es un líquido incoloro que se solidifica en el frío punto de fusión 14 °C). A la fórmula general $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ corresponden dos isómeros geométricos: *cis* y *trans*. El ácido oleico es un isómero *cis*. El isómero *trans* lleva el nombre de ácido elaídico:



(Isómero *cis* ácido oleico) Isómero *trans* (ácido elaídico)

El *ácido elaídico* no se encuentra en la Naturaleza. Se puede obtenerlo del ácido oleico bajo la acción catalítica del ácido nitroso. A diferencia del ácido oleico, éste es una sustancia sólida cuyo punto de fusión es de 51—52 °C.

Los ácidos *linoleico* $C_{17}H_{31}COOH$ y *linolénico* $C_{17}H_{29}COOH$ entran en la composición de muchos aceites vegetales. Por ejemplo, el aceite de linaza contiene cerca del 25% de ácido linóleico y hasta un 58% del linolénico. Ambos ácidos en la hidrogenación dan ácidos esteáricos, lo que reafirma la estructura normal de sus esqueletos carbonados:

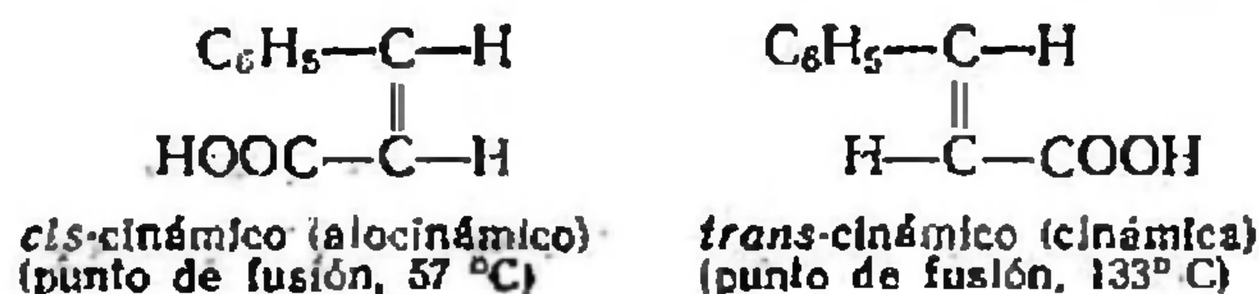


ácido linoleico (punto de fusión, —5 °C)

ácido linolénico (punto de fusión, 11 °C)

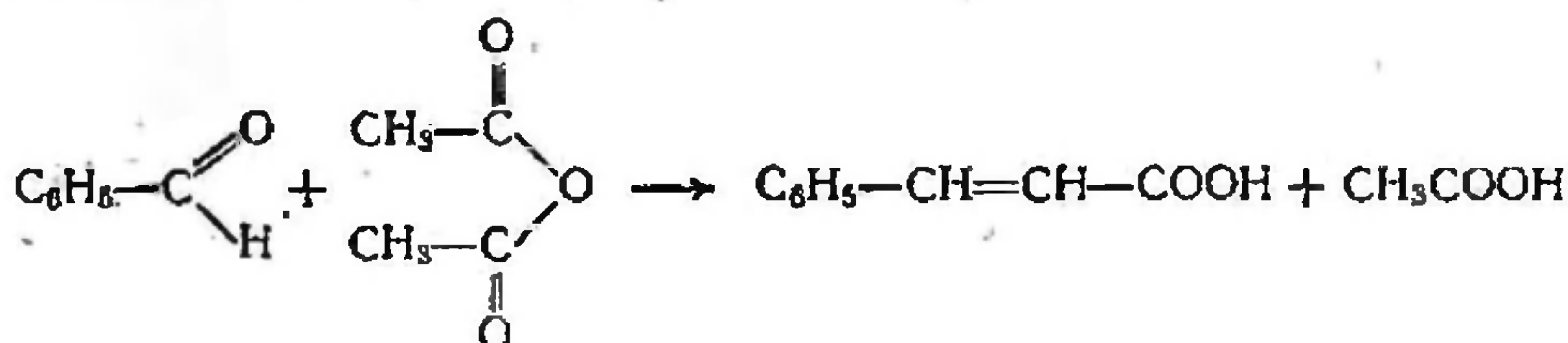
Ambos ácidos se oxidan fácilmente con el oxígeno del aire y se polimerizan (véase § 111).

El *ácido cinámico* $C_6H_5—CH{=}CH—COOH$ es conocido en forma de dos isómeros que poseen diferentes constantes físicas:



cis-cinámico (alocinámico) (punto de fusión, 57 °C) *trans*-cinámico (cinámica) (punto de fusión, 133° C)

Uno de los métodos más importantes de obtención del ácido cinámico es la condensación del benzaldehído con el anhídrido acético en presencia del acetato de sodio (*reacción de Perkin*):



El ácido cinámico entra en la composición de una resina balsámida aromática *estirax* (incienso). Al calentar el ácido cinámico ocurre un descarboxilación y se forma un producto técnico importante *estireno* (§ 48):



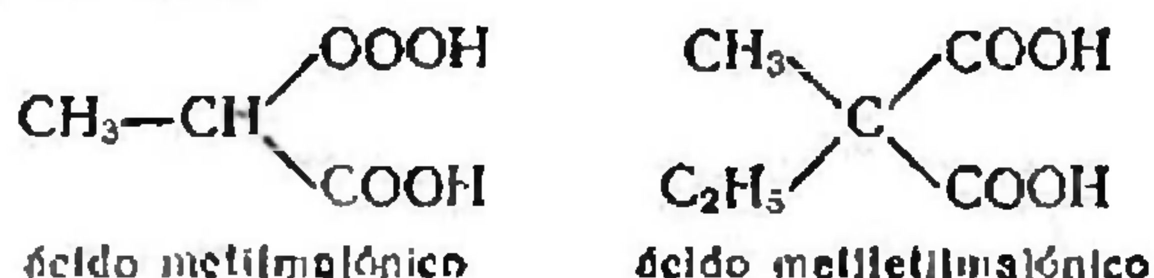
$$C_6H_5—CH=CH—COOH \longrightarrow C_6H_5—CH=CH_2 + CO_2$$

ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

El representante más simple de esta serie de ácidos es el *ácido oxálico* HOOC—COOH; el homólogo más cercano a éste es el *ácido malónico* $HOOC—CH_2COOH$, en el cual los grupos carboxilos están divididos por un grupo CH_2. Alargando consecutivamente la cadena en un grupo CH_2, puede obtenerse la serie de ácidos dicarboxílicos.

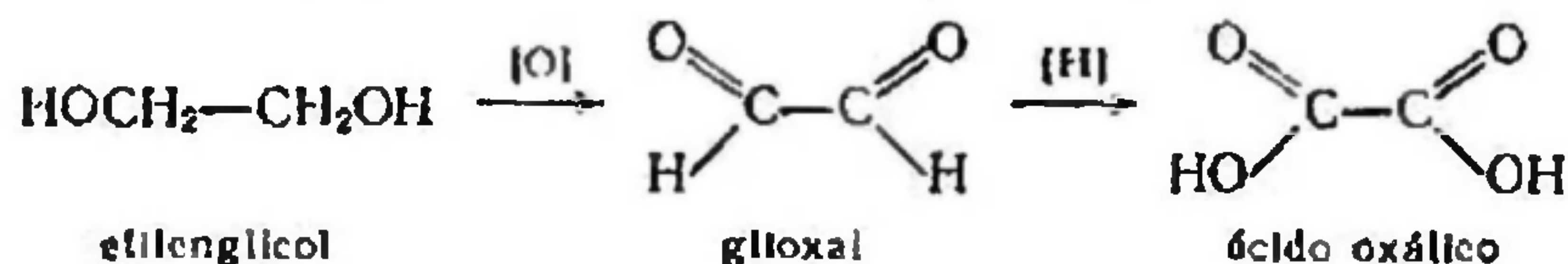
§ 99. Nomenclatura. Métodos generales de obtención. Propiedades físicas. Muchos ácidos llevan nombres triviales (véase la tabla 16). Los nombres según la nomenclatura internacional moderna de los ácidos dicarboxílicos tienen la terminación **dioica** o ácido **dicarboxílico.** Por ejemplo, el ácido oxálico recibe el nombre de ácido etanodioico, el malónico recibe el nombre de ácido propanodioico o metanodicarboxílico, etc. Sin embargo, los nombres más utilizados son los triviales.

De cada uno de los miembros de la serie de los ácidos dicarboxílicos (excluyendo el oxálico) puede sacarse su serie homóloga con igual disposición mutua de los grupos carboxilos para todos los miembros de la serie:

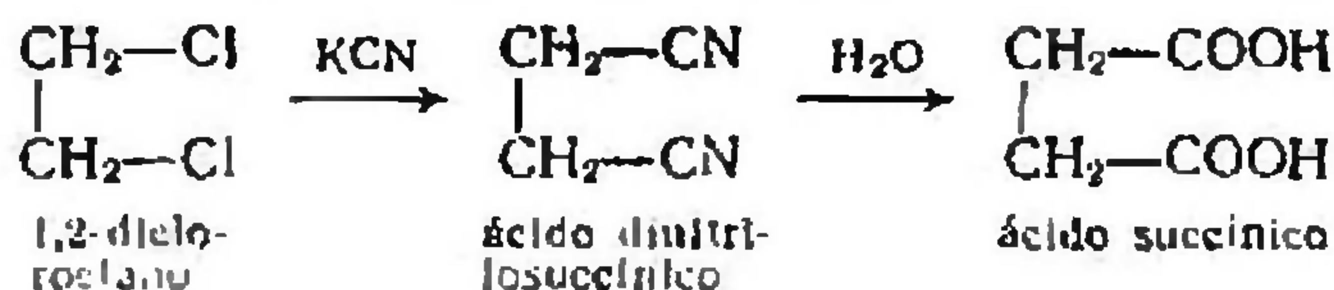


De los métodos generales de obtención de los ácidos dicarboxílicos recordemos dos.

1. Por oxidación de los glicoles diprimarios. La reacción transcurre a través de la formación de un dialdehído intermedio:

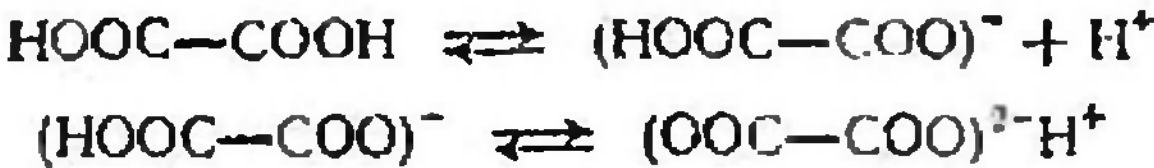


2. Por acción del cianuro de potasio sobre los derivados dihalogenados con la posterior hidrólisis de los dinitrilos:



Los ácidos dicarboxílicos son sustancias cristalinas. Los miembros inferiores de la serie son muy solubles en el agua. Al aumentar el número de átomos de carbono en la molécula, la solubilidad disminuye, pero la solubilidad de los compuestos con número de átomos de carbono impar es mayor. Las temperaturas de fusión de los compuestos con número de átomos de carbono par es mayor, que en los contiguos con número de átomos de carbono impar (véase § 92).

Los ácidos dicarboxílicos en las soluciones acuosas se disocian de manera consecutiva:



$$HOOC—COOH \rightleftharpoons (HOOC—COO)^- + H^+$$
$$(HOOC—COO)^- \rightleftharpoons (OOC—COO)^{2-}H^+$$

En la tabla 16 se muestran ambas constantes de disociación. Los ácidos dicarboxílicos superan en fuerza a los monocarboxílicos. La influencia de uno de los carboxilos en la acidez del otro es mayor, mientras más cerca se encuentren en la molécula uno del otro. El más fuerte es el ácido oxálico (es más fuerte que el acético 2000 veces). La segunda constante de disociación en los ácidos es mucho menor que la primera (el desprendimiento del segundo protón es más difícil).

Tabla 16. **Propiedades físicas de algunos ácidos dicarboxílicos**

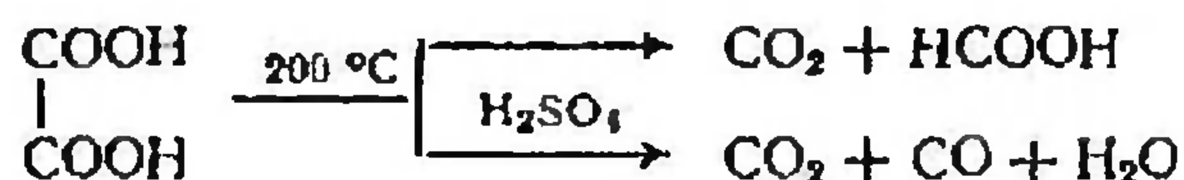
Nombre del ácido	Fórmula	Punto de fusión, °C	Solubilidad en 100 g de agua, a 20 °C	Constantes de disociación en el agua a 25 °C	
				$K_{a_1}\cdot10^{-5}$	$K_{a_2}\cdot10^{-5}$
Oxálico	HOOC—COOH	189,5	8,6	5400	5,2
Malónico	$HOOC—CH_2—COOH$	135,6	73,5	149	0,22
Succínico	$HOO—(CH_2)_2—COOH$	185,0	5,8	6,6	0,25
Glutárico	$HOOC—(CH_2)_3—COOH$	97,5	63,9	4,7	0,29
Adipínico	$HOOC—(CH_2)_4—COOH$	152	1,5	3,7	0,39
Pimélico	$HOOC—(CH_2)_5—COOH$	105	5,0	3,1	0,37
Maleico (*cis*-)	HOOC—CH=CH—COOH	130	79	1000	0,55
Fumárico (*trans*-)	lo mismo	288	0,7	96	4,1
Ftálico	COOH COOH	206—208 (se descompone)	—	110	0,4

§ 100. Propiedades químicas. Por las propiedades químicas generales, los ácidos dicarboxílicos recuerdan los monocarboxílicos: forman sales, ésteres, cloruros de ácidos y otros. En dependencia de si entra en la reacción un carboxilo o dos, se obtienen sales ácidas y neutros, ésteres ácidos y neutros, cloruros de ácidos completos e incompletos y otros.

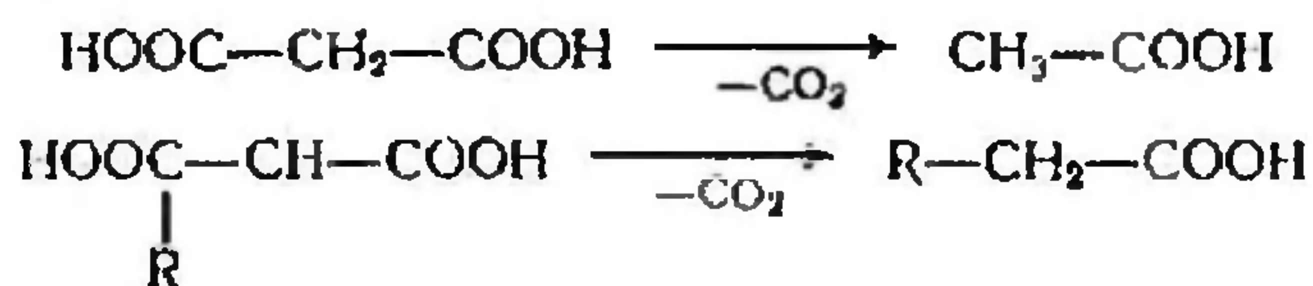
La disposición mutua de los grupos carboxilos en la molécula influye en las propiedades de los compuestos, condiciona sus particularidades. Si los grupos carboxilos están dispuestos cerca uno de otro, la posibilidad de su interacción aumenta. Si los grupos carboxilos están divididos por una cadena de seis o más átomos de carbono, su influencia mutua se manifiesta poco.

De las propiedades específicas es necesario señalar la relación ante el calentamiento, el carácter de la transformación depende de la distancia entre los grupos carboxilos.

El ácido oxálico, en el cual los grupos carboxilos se encuentran en posición 1,2, se descarboxila al calentarlo, rápidamente, formando el ácido fórmico y el dióxido de carbono. Si el calentamiento del ácido oxálico se efectúa en presencia del ácido sulfúrico concentrado, entonces se descompone también el ácido fórmico:

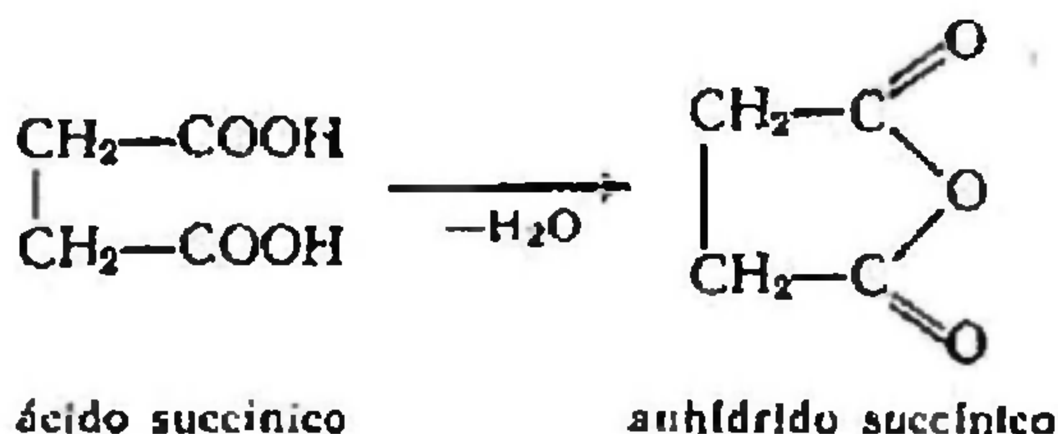


El *ácido malónico* y sus homólogos, o sea, los ácidos en cuyas moléculas los grupos carboxilos se encuentran en posición 1,3 (ambos grupos carboxilos unidos por un átomo de carbono) se descarboxilan fácilmente, formando el ácido acético monobásico y sus homólogos:

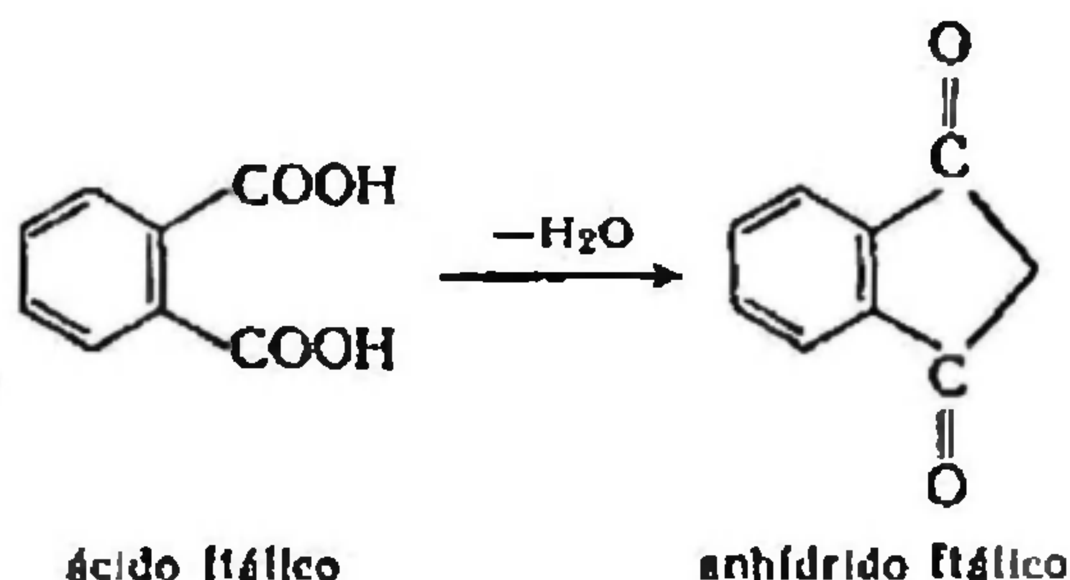


La cercania de los grupos carboxilos condiciona la inestabilidad térmica de los compuestos.

Al calentar los ácidos *succínico* y *glutárico*, o sus homólogos, es decir, los compuestos, en los cuales los grupos carboxilos se encuentran en las posiciones 1,4 y 1,5, se desprende agua y se forman anhídridos interiores cíclicos con ciclos pentagonales y hexagonales:



De la misma forma se comporta el ácido aromático *o*-dicarboxílico, *ftálico*:



ácido ftálico anhídrido ftálico

§ 101. Algunos representantes. El *ácido oxálico* existe habitualmente en forma de cristalohidratos $HOOC—COOH \cdot 2H_2O$, punto de fusión, 101 °C; el ácido deshidratado funde a 189,5 °C. Está difundido en la Naturaleza en forma de oxalato y en forma libre. El oxalato de calcio se encuentra en todas las plantas, la sal potásica ácida KOOC—COOH, en las acederas. Los oxalatos de los metales alcalinos son solubles en el agua, el oxalato de calcio prácticamente es insoluble en el agua fría. En algunas alteraciones del metabolismo en el organismo humano el oxalato de calcio se acumula, provocando la formación de piedras en el hígado, en los riñones y en las vías urinarias.

La poca solubilidad del oxalato de calcio se utiliza en la Química analítica para las determinaciones cualitativas y cuantitativas del calcio.

Las propiedades características del ácido oxálico son la descrita anteriormente descarboxilación al calentarse y la fácil oxidación. Siendo un producto de la oxidación de muchas sustancias orgánicas, el ácido oxálico propio se oxida con facilidad, por ejemplo, con el premanganato de potasio:



$$HOOC—COOH \xrightarrow{[O]} CO_2 + H_2O$$

Esta su propiedad se emplea, por ejemplo, en la Química analítica para determinar el título del permanganato de potasio. En la industria el ácido oxálico se emplea en el teñido de las telas, como blanqueador, para eliminar de las telas la herrumbre y las tintas. El método industrial de obtención del ácido oxálico, el calentamiento del formato de sodio, ya que expuso anteriormente (véase § 94).

El *ácido malónico*. En la industria el ácido malónico se obtiene de ácido monocloroacético a través del mononitrilo con la posterior hidrólisis:

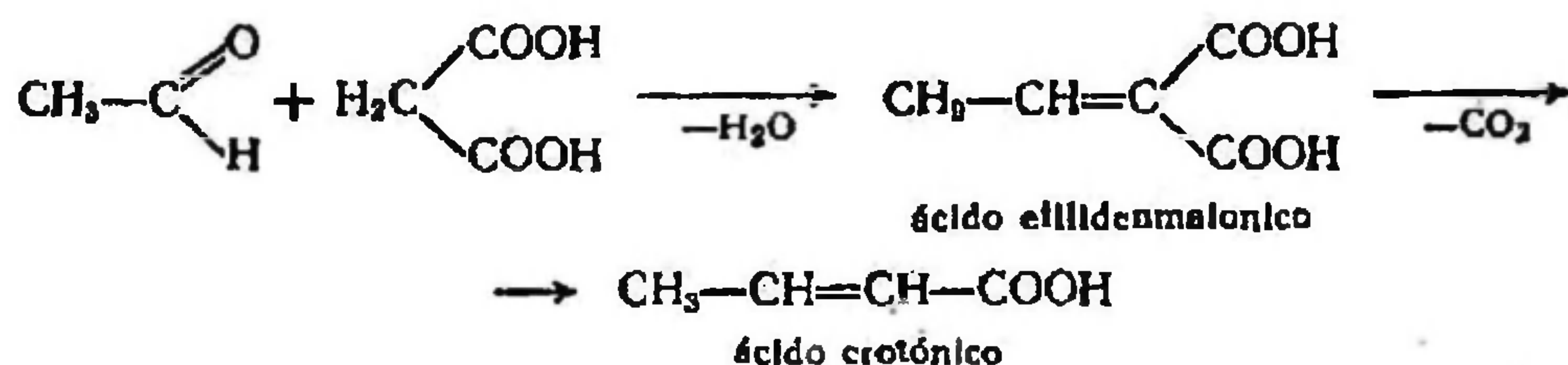


$$Cl—CH_2—COOH \xrightarrow{KCN} NC—CH_2—COOH \xrightarrow{H_2O} HOOC—CH_2—COOH$$

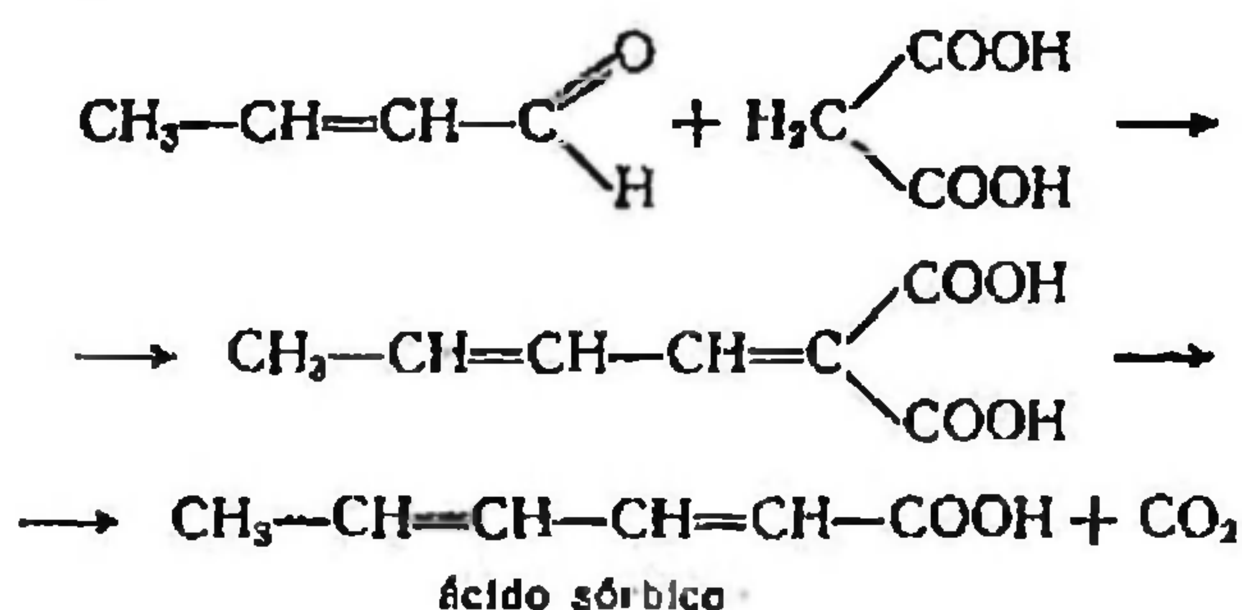
Los grupos carboxilos ejercen una acción activante sobre los átomos de hidrógeno del grupo CH_2 que se encuentra entre ellos. La elevada actividad de los átomos de hidrógeno se manifiesta

tanto en las propiedades del ácido propio, como en las propiedades de sus ésteres, lo que se utiliza en diversas síntesis.

Así, por ejemplo, en la condensación con los aldehídos y las cetonas el ácido malónico da ácidos α, β-no saturados:

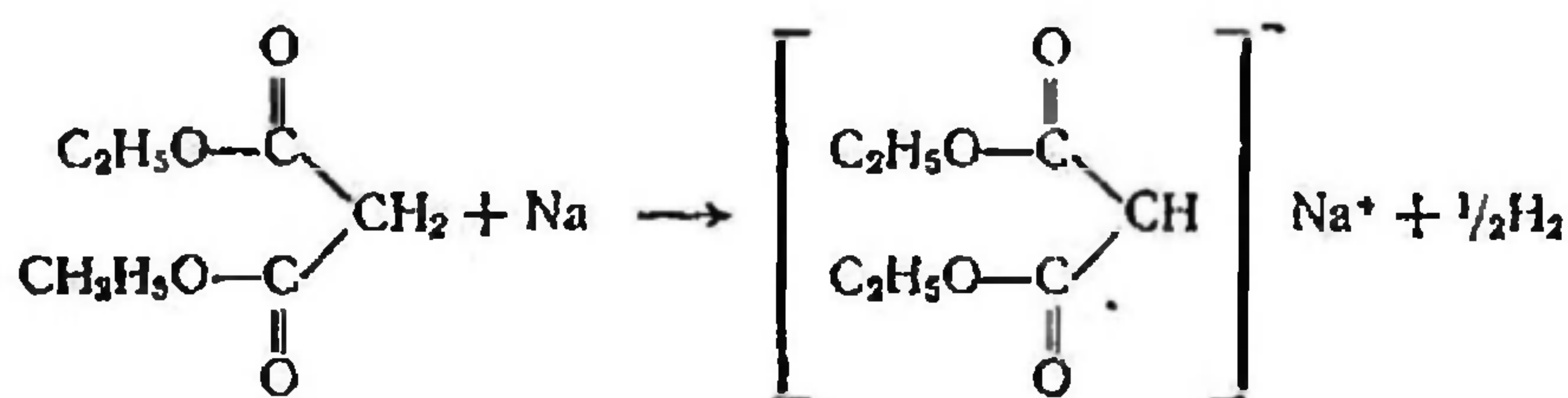


De los aldehídos no saturados con ayuda de esta reacción se obtienen ácidos poliénicos:

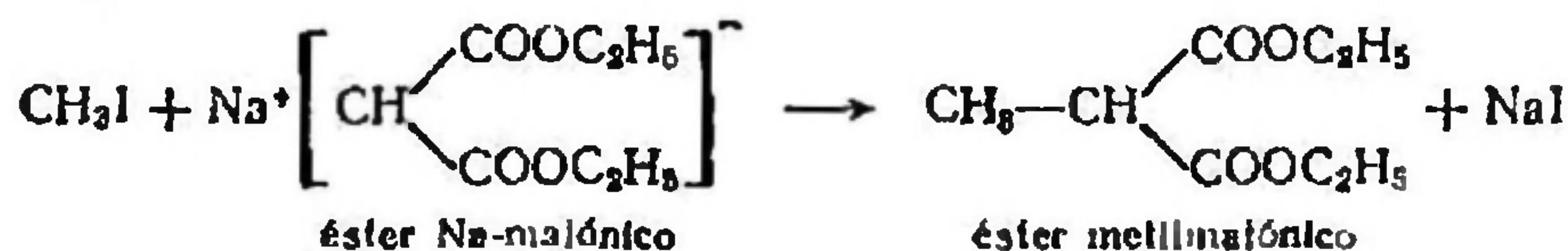


El derivado más importante del ácido malónico es su éster dietílico, así llamado *éster malónico*. Es un líquido con olor agradable (punto de fusión, 199 °C), se utiliza ampliamente para diferentes síntesis en los laboratorios.

Al actuar sobre el éster malónico el sodio metálico o el etilato de sodio, se obtiene el éster Na-malónico

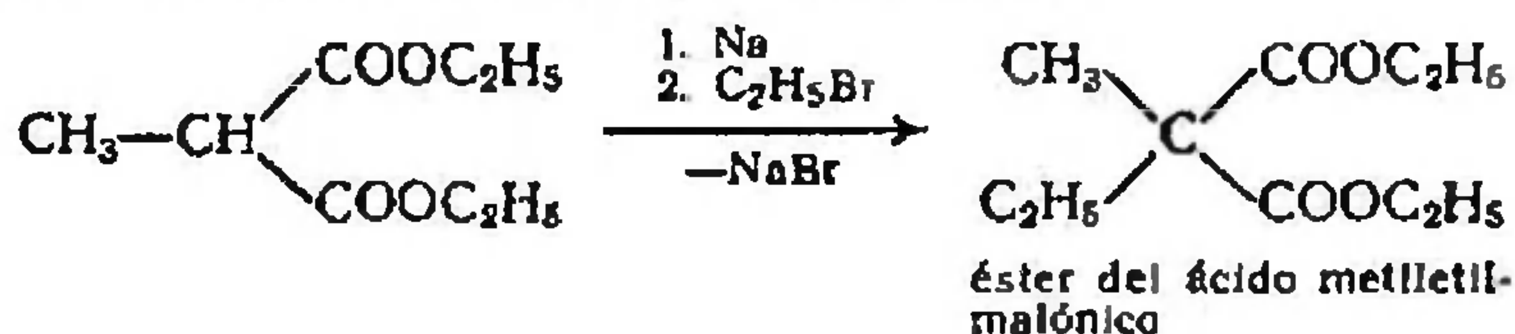


el cual fácilmente se alquiliza por los derivados halogenados formando derivados del éster malónico sustituidos en el carbono:

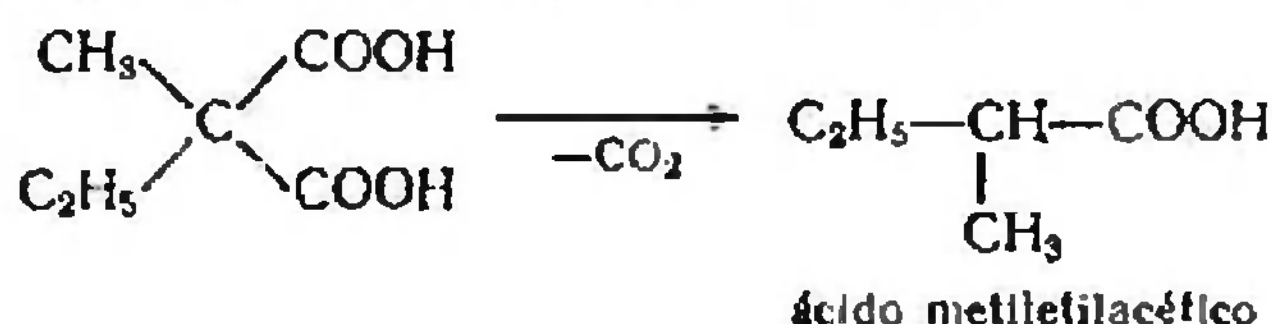


En el éster obtenido, el átomo de hidrógeno del grupo CH también puede ser sustituido por el sodio y luego nuevamente

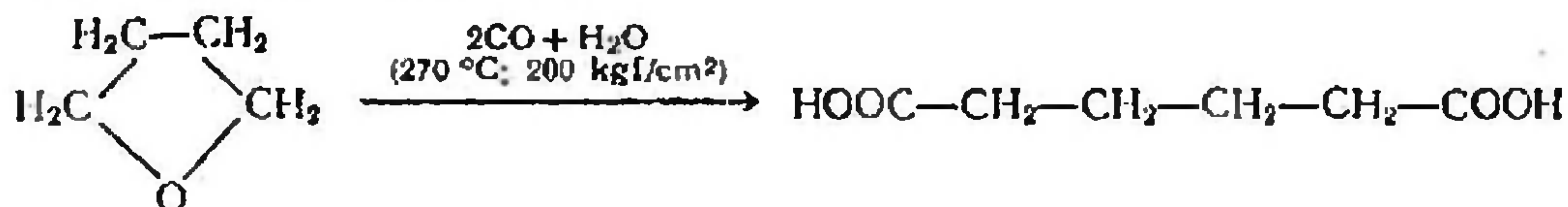
por un radical hidrocarbúrico, como resultado de lo cual se forman ésteres de los ácidos dialquilmalónicos:



En la hidrólisis de los ésteres alquil- y dialquilmalónicos se forman los correspondientes ácidos malónicos sustituidos (síntesis de Conrad). En la descarboxilación de éstos ácidos se obtienen ácidos monobásicos, homólogos del ácido acetico:

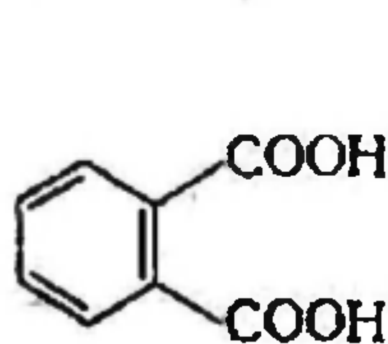


El *ácido adípico* HOOC—$(CH_2)_4$—COOH es fácilmente soluble en el alcohol y más difícil en el agua fría y en el éter. En la industria se obtiene por oxidación del ciclohexanol, de la ciclohexanona o del ciclohexano (vease § 25), como también del compuesto heterocíclico tetrahidrofurano en presencia del tetracarbonilo de níquel $[Ni(CO)_4]$:

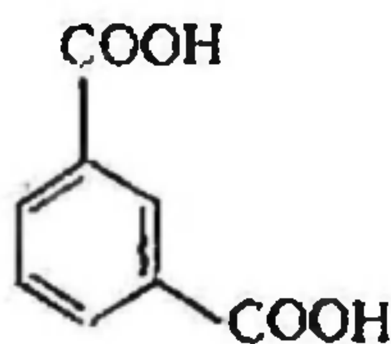


Grandes cantidades de ácido adípico se emplean para obtener fibra sintética de nylon. En la industria alimenticia el ácido adípico puede remplazar los ácidos cítrico y tartárico. Los ésteres del ácido adípico, el butiladipinato y el octiladipinato, se emplean en la producción de plásticos en calidad de plastificantes.

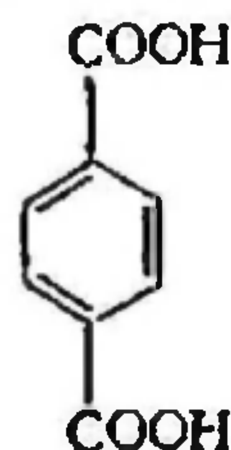
Ácidos ftálicos. En la oxidación de los hidrocarburos aromáticos que contienen en la molécula dos cadenas laterales, en dependencia de la disposición de las cadenas laterales, pueden obtenerse tres ácidos dicarboxílicos isómeros, nombrados ftálicos:



ftálico



isoftálico

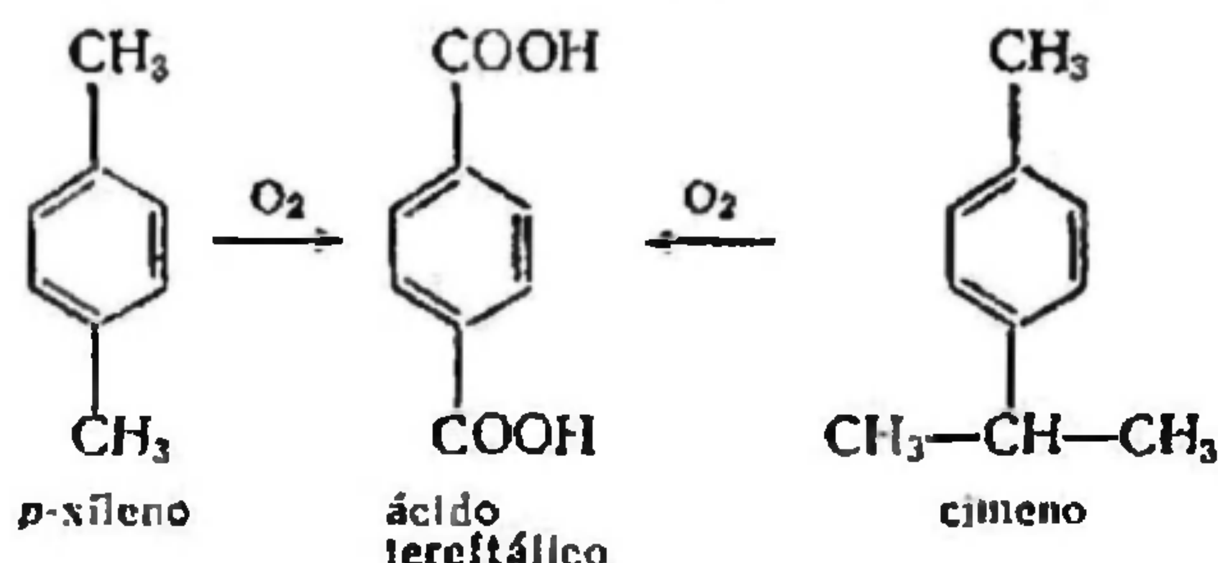


tereftálico

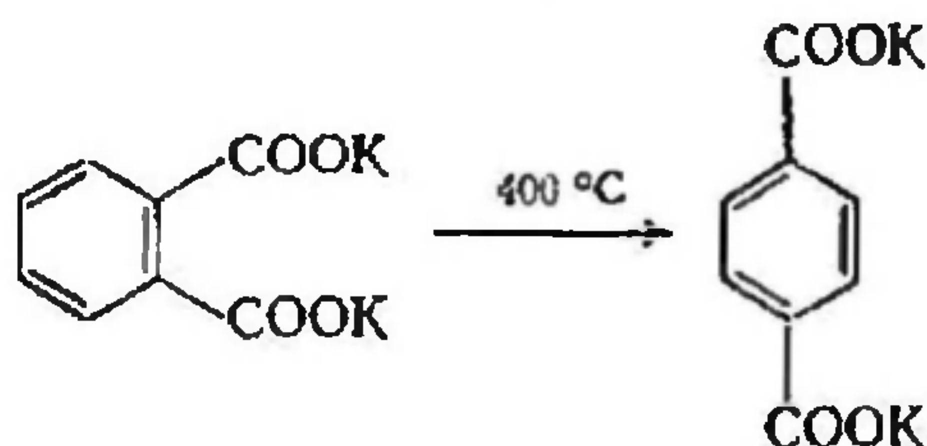
El ácido ftálico es una sustancia cristalina, se funde a los 206—208 °C (se descompone), es soluble en el agua caliente. Se obtiene por oxidación del naftaleno. Prácticamente en seguida se

obtiene el anhídrido ftálico (véase § 51). Tienen amplia utilización los diésteres del ácido ftálico, el dibutil- y dioctilftalato, los cuales tienen muy poca presión de vapor y alta temperatura de ebullición. Estos se emplean en lugar del mercurio en las bombas de vacío y bombas difusoras, en calidad de plastificantes para los plásticos.

El *ácido tereftálico*, al calentarlo hasta 300 °C, se sublima no fundiéndose, es insoluble en el agua y en los disolventes orgánicos. En la industria se obtiene por oxidación del *p*-xileno o del cimeno que es una sustancia que se separa del aguarrás:

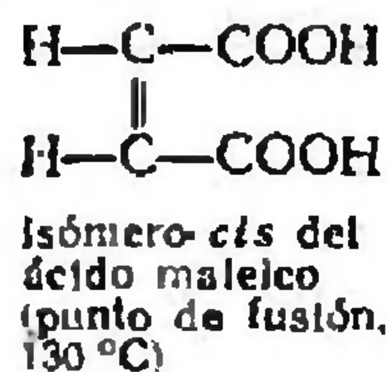


Un importante método de obtención del ácido tereftálico es la isomerización de las sales potásicas del ácido ftálico en presencia de un catalizador (ftalatos de cinc y de cadmio):

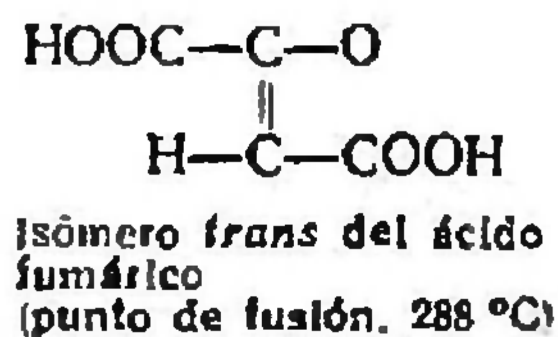


El ácido tereftálico se emplea en calidad de materia prima para la obtención de la fibra sintética de lavsan (véase § 189).

Los *ácidos maleico y fumárico* son ácidos dicarboxílicos no saturados. Estos son isómeros geométricos:



isómero-*cis* del ácido maleico (punto de fusión, 130 °C)



isómero *trans* del ácido fumárico (punto de fusión, 288 °C)

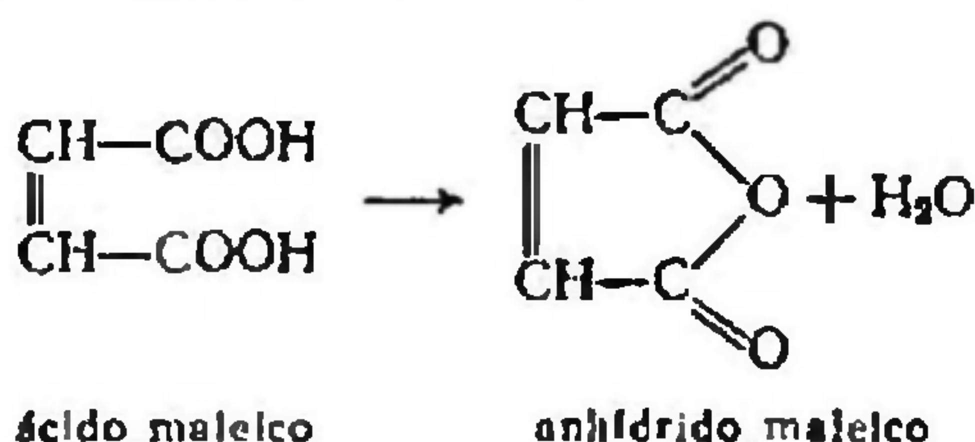
El fenómeno de la isomería *cis-trans* de los compuestos etilénicos fue estudiado con detalles precisamente en estos ácidos.

El ácido maleico es menos estable que el fumárico. Bajo la influencia de algunas sustancias (huellas de yodo, bromo, ácido nitroso) éste se transforma en el ácido fumárico que es más estable. El ácido fumárico pasa al maleico bajo la acción de la luz ultravioleta o por calentamiento, o sea, para esta transformación se necesita un suministro de energía.

El ácido fumárico es poco soluble en agua (menos de 1%) el maleico es soluble (alrededor del 50%). El ácido maleico es más fuerte que el fumárico.

Ambos ácidos dan reacciones características del doble enlace (decoloran el agua de bromo y el permanganato de potasio) y también reacciones del grupo carboxilo, con la particularidad de que se obtienen dos series de derivados (sales ácidas y neutras y ésteres ácidos y neutros y otros).

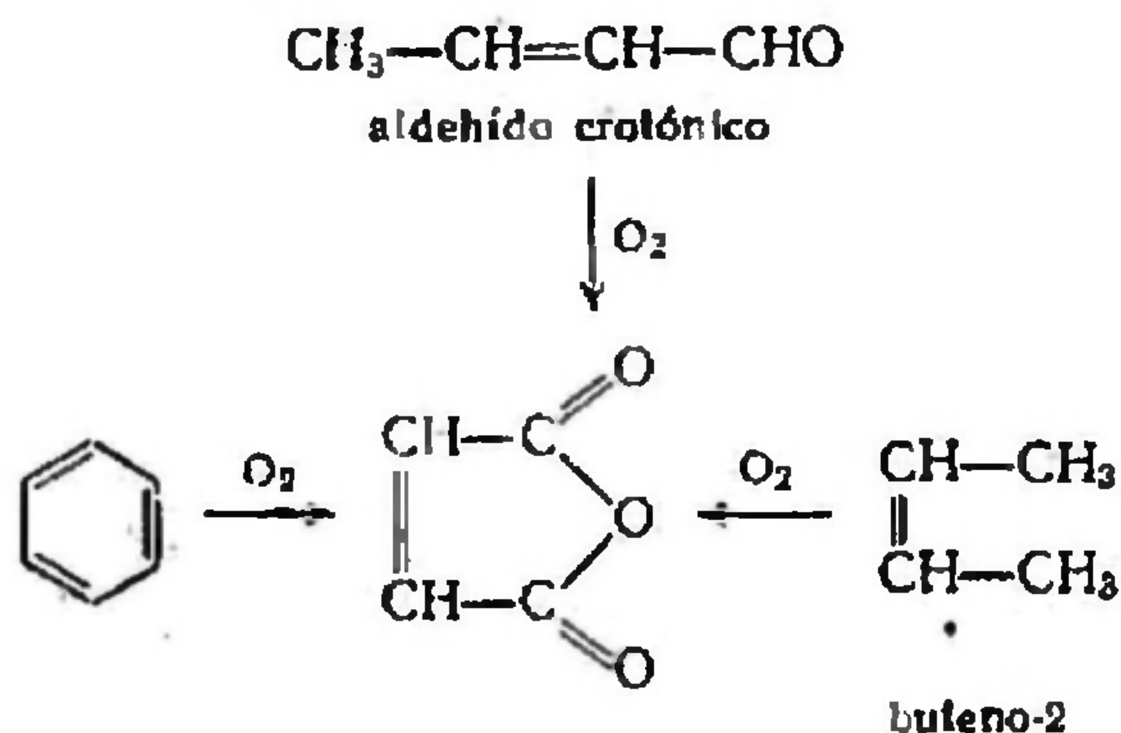
En la reducción ambos ácidos se transforman en el ácido succínico. Todo esto demuestra que sus estructuras químicas son iguales. Sin embargo, sólo del ácido maleico se obtienen anhídridos lo que reafirma su estructura *cis*



En la disposición *trans* los grupos carboxilos están demasiado alejados unos de otros para cerrarse en un anhídrido cíclico.

El ácido fumárico está difundido en la Naturaleza, se encuentra en los hongos, líquenos, en pequeñas cantidades en las células animales, participa en el metabolismo. El ácido maleico no se ha hallado en la Naturaleza, es tóxico.

El ácido maleico se obtiene en la industria en forma de anhídrido maleico en la oxidación de una serie de sustancias por el oxígeno del aire en presencia de un catalizador de vanadio:



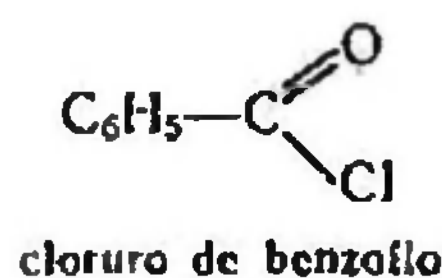
HALOGENUROS DE ACIDOS CARBOXILICOS.

Se nombran halogenuros de ácidos, aquellos derivados de ácidos, en los cuales el hidroxilo del grupo carboxilo está sustituido por un halógeno $R—C \overset{O}{\underset{X}{\lessgtr}}$. Estos compuestos también se denominan *halogenuros de acilo.*

§ 102. **Nomenclatura. Métodos de obtención. Propiedades.** Los nombres de los halogenuros de ácidos se forman por el tipo de los halogenuros de alquilo, pero parten en este caso de los nombres del grupo acílico, por ejemplo:

$H-C(=O)-F$ — floruro de metanoílo (fluoruro de formilo)

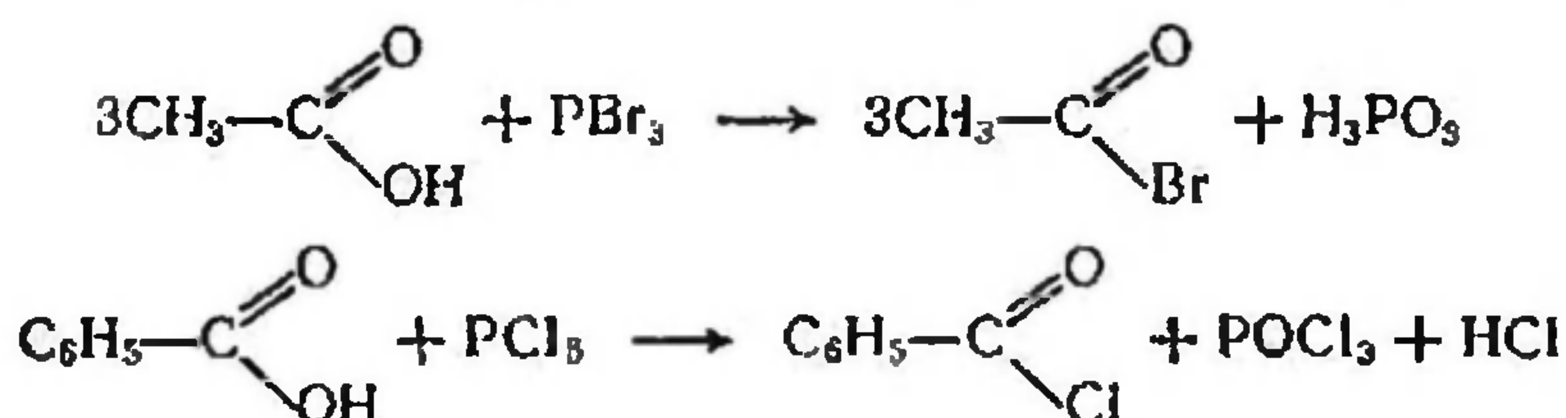
$CH_3-C(=O)-Cl$ — cloruro de etanoílo (cloruro de acetilo)



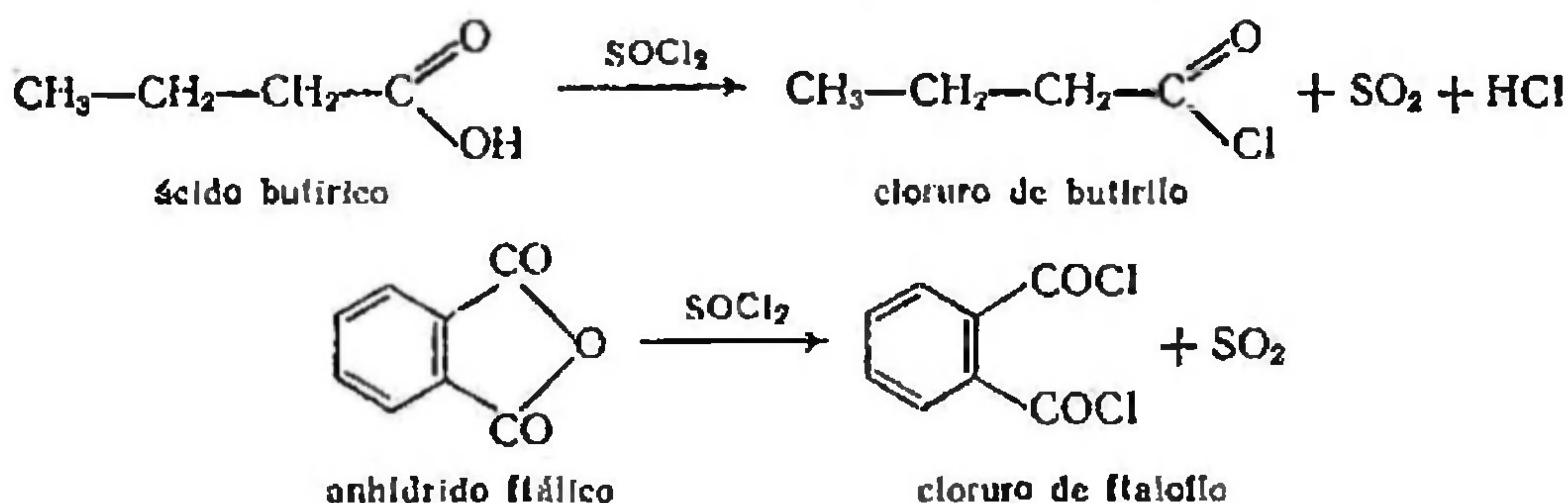
cloruro de benzoílo

La obtención de ellos se realiza por diferentes métodos. La elección del reactivo está ligado al método de sepación de los productos obtenidos, o sea, la temperatura de ebullición del halogenuro de ácido a obtener, debe diferenciarse de la temperatura de ebullición de los productos secundarios. En la práctica se emplean los siguientes métodos.

1. Acción de los halogenuros de fósforo sobre los ácidos:

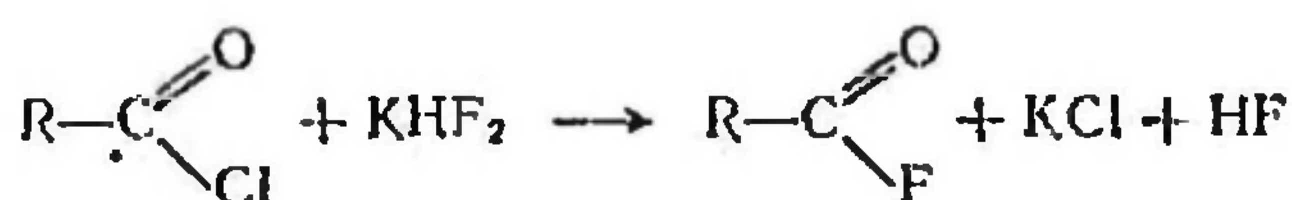


2. Acción del cloruro de tionillo $SOCl_2$ en presencia de la piridina como catalizador sobre los ácidos o halogenuros de ácidos:



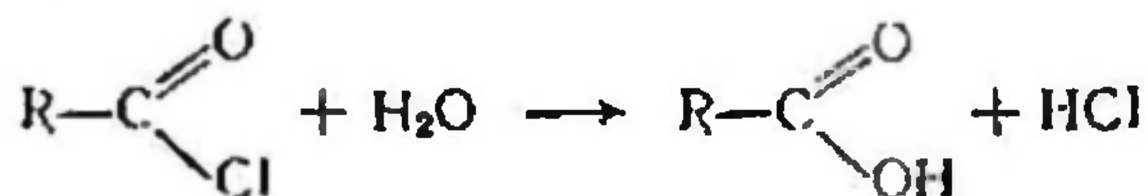
Este método es muy cómodo, ya que en calidad de productos secundarios se forman sustancias gaseosas, por eso el producto de la reacción puede obtenerse fácilmente en forma pura.

Los *fluoruros* de ácidos se preparan a partir de los cloruros de ácidos por la reacción de intercambio con el KHF_2:

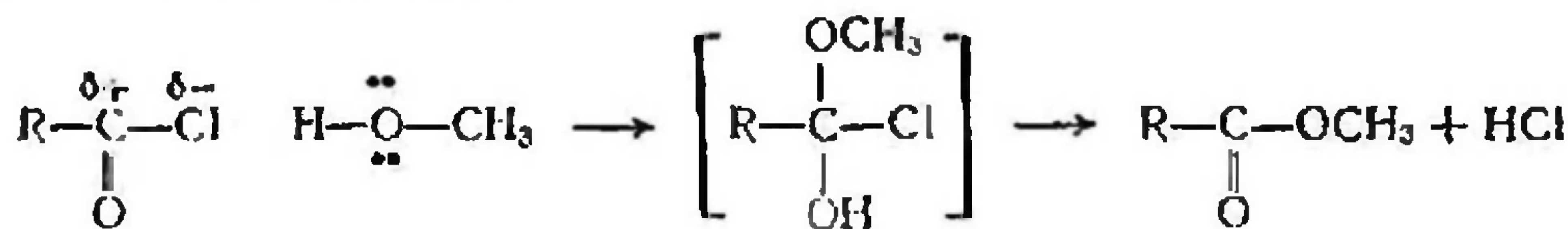


Los *yoduros* de ácidos son poco estables. Los más importantes son los cloruros de ácidos.

Los *cloruros* de los ácidos inferiores son líquidos con un olor muy penetrante, los cloruros de los ácidos superiores son sustancias sólidas. Estos no son solubles en agua, pero sí reaccionan con ella hidrolizándose. Así, muchos cloruros de ácidos líquidos humean en el aire, al interaccionar con la humedad del aire, se forman gotitas de ácido:

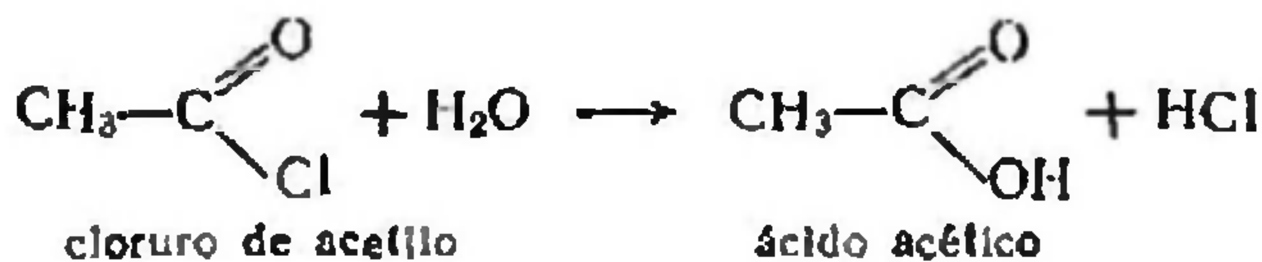


Son sustancias muy reactivas. El centro activo es el carbono carbonílico, que tiene una gran carga positiva. Esta carga surge bajo la acción de dos átomos fuertemente electronegativos: el oxígeno y el cloro. Debido a esto el carbono carbonílico reacciona fácilmente con los reactivos nucleofílicos. En la primera etapa ocurre adición del reactivo nucleofílico (agua, alcohol, amina) por el doble enlace C=O. Después, del producto intermedio se desprende el cloruro de hidrógeno. Así, en las reacciones con los alcoholes se forma un éster:

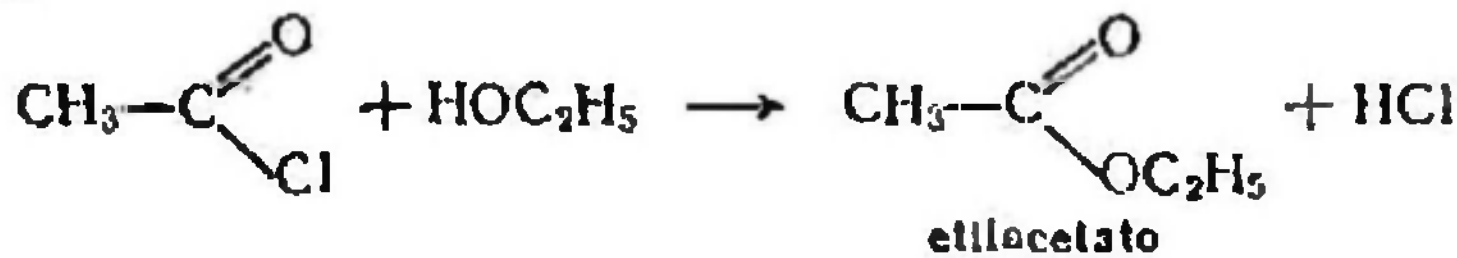


Como resultado de la reacción en la molécula del compuesto orgánico se introduce un *grupo acílico*. Estas reacciones reciben el nombre de reacciones de *acilación*. A ellas pertenecen:

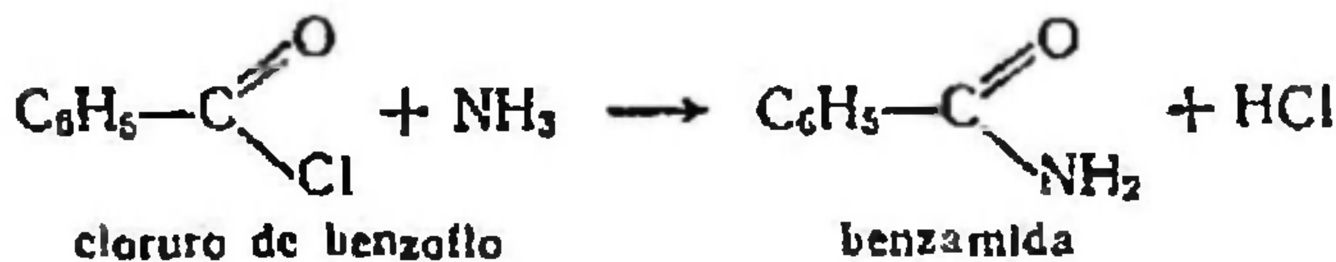
1. Acilación del agua (hidrólisis) que es la formación de ácidos:



2. Acilación del alcohol (alcoholización) que es la formación de ésteres:



3. Acilación del amoníaco (amonólisis), que es la formación de amidas:

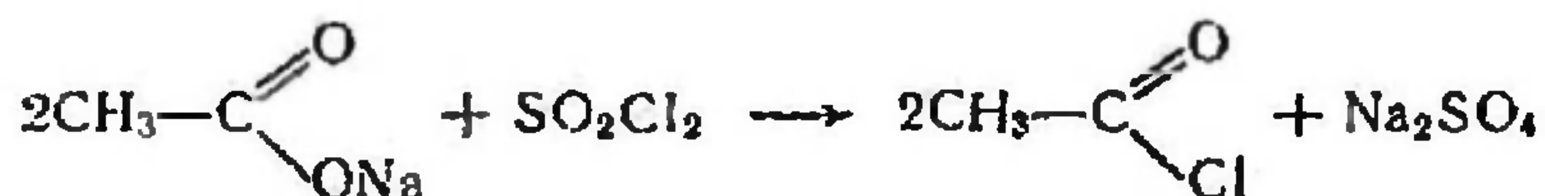


4. Acilación de los hidrocarburos aromáticos (síntesis de las cetonas por el método de Friedel — Crafts) ya estudiado anteriormente (véase § 82).

§ 103. Algunos representantes. El representante más simple de los cloruros de ácidos es el *cloruro de formilo* HCOCl. Este no se desprende en forma libre (se descompone en CO y HCl), sin embargo la posibilidad de su existencia se confirma mediante reacciones, por ejemplo, la de Gattermann (véase § 82).

El *floruro de formilo* HCOF es un gas con un olor fuerte, que se licua a una temperatura de —26 °C. A temperatura ambiente se descompone en CO y HF. Fue obtenido por primera vez por A. N. Nesmeiánov del fluoruro de benzoílo y el ácido fórmico.

El cloruro de acetilo CH_3COCl es un líquido que ebulle a 51 °C. En el aire humea, con el agua reacciona violentemente. Se utiliza ampliamente como agente de acilación. En la industria lo obtienen a partir del acetato sódico deshidratado y el cloruro de sulfurilo:



El *cloruro de benzoílo* C_6H_5COCl es un líquido cuya temperatura de ebullición es de 197 °C, posee un olor desagradable e irritante. Se obtiene por la acción del PCl_5 sobre el ácido benzoico (§ 102) o por la acción del cloro sobre el benzaldehído (§ 85). Se emplea para diversas síntesis como medio de benzoilación.

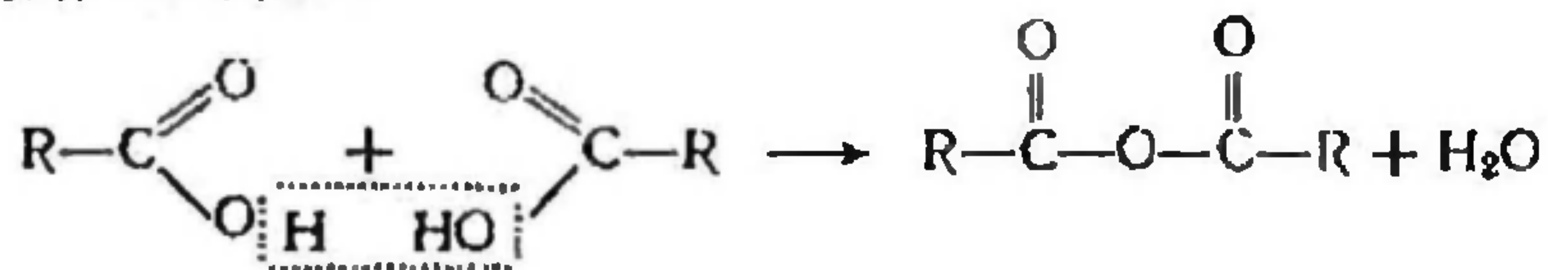
El *fosgeno* $COCl_2$ es el cloruro completo del ácido carbónico, el punto de ebullición es 8,3 °C, tiene olor de heno fresco. En la industria se obtiene del óxido de carbono y del cloro en presencia del carbón activado:



El fosgeno fue empleado en la primera guerra mundial en calidad de sustancia tóxica con acción asfixiante. Tiene período de acción latente, o sea, en el transcurso de las primeras dos horas no se observan síntomas de envenenamiento, es más tóxico que el cloro aproximadamente 10 veces. A pesar de la gran peligrosidad que existe al trabajar con el fosgeno, éste se utiliza a menudo en diferentes síntesis en los laboratorios y en la industria.

ANHIDRIDOS DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS

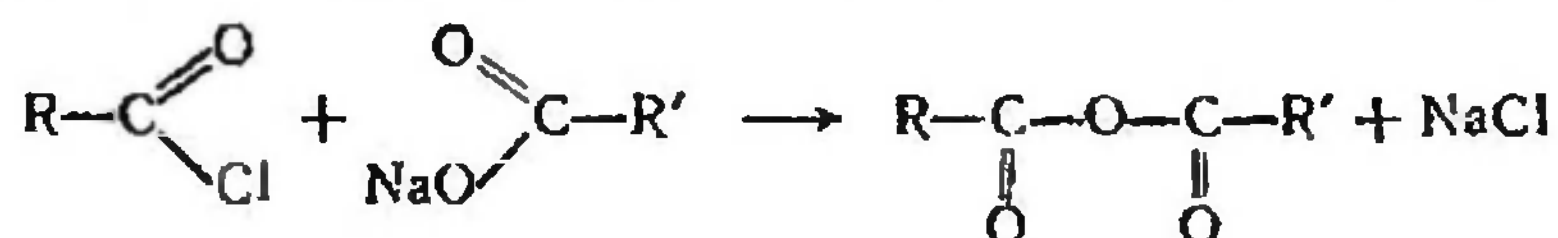
Los anhidridos son importantes derivados funcionales de los ácidos, los cuales pueden considerarse como productos de la deshidratación de éstos



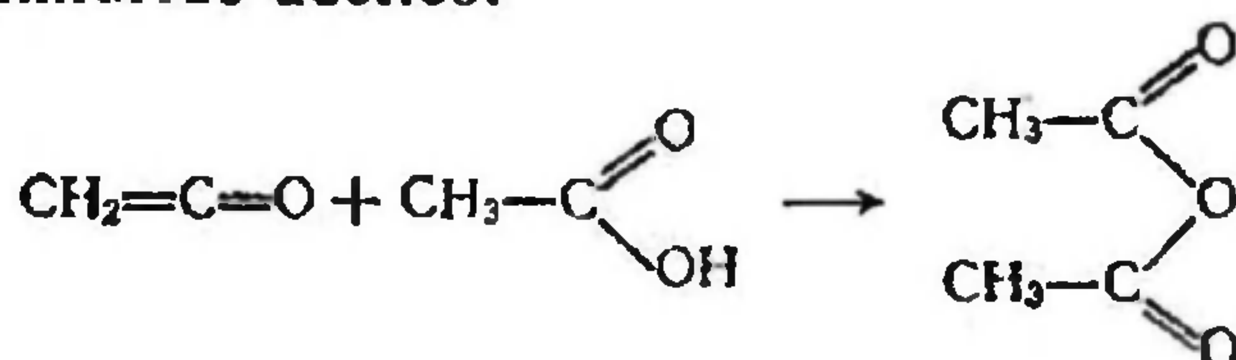
o como óxidos de los acilos $\left[R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right]_2O$.

En las moléculas de los anhídridos hay dos radicales de ácidos enlazados por un oxígeno. El nombre de éstos se forma partiendo del nombre de los ácidos correspondientes.

§ 104. Métodos de obtención. Propiedades. Los anhídridos pueden obtenerse por la combinación de los cloruros de ácidos con las sales de los ácidos carboxílicos. Si partimos de los derivados de diferentes ácidos, entonces se forman anhídridos mezclados:

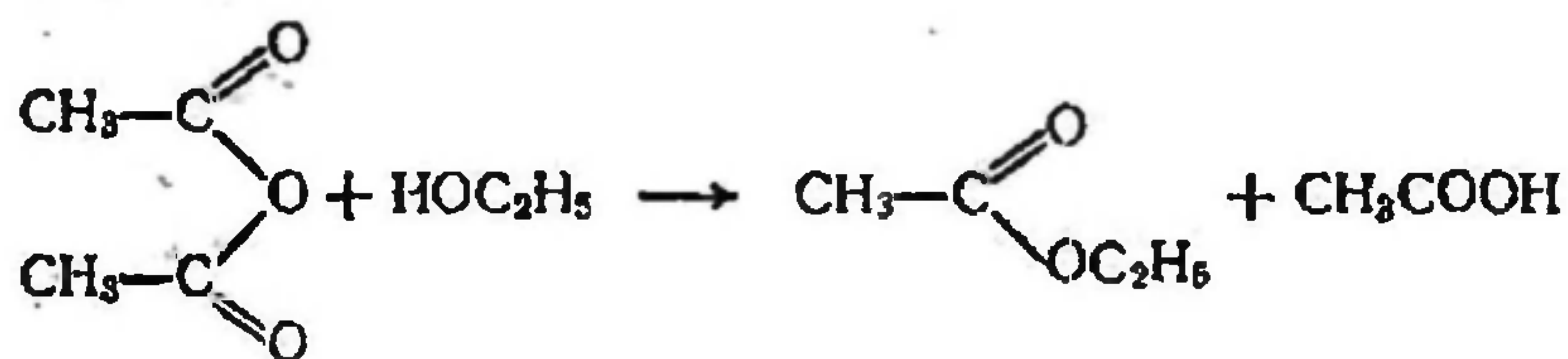


Los anhídridos pueden obtenerse también del ceteno y de los ácidos carboxílicos. Este método se utiliza en la industria para producir el anhídrido acético:



Los anhídridos de los ácidos inferiores son líquidos con un olor agudo, insolubles en el agua. Los anhídridos de los ácidos superiores son sustancias cristalinas sin olor. La temperatura de ebullición de los anhídridos es superior a la de los ácidos correspondientes.

Por las propiedades químicas, los anhídridos recuerdan los cloruros de ácidos. Ellos también son agentes de acetilación, pero las reacciones con éstos transcurren más suavemente, que con los cloruros de ácidos. Mediante la acción de los anhídridos sobre los alcoholes se obtienen *ésteres*, por la acción sobre el amoníaco se obtienen *amidas*. Estas reacciones son completamente análogas a las reacciones de los cloruros de ácidos, pero como resultado se forma una mezcla del producto principal y del ácido orgánico. Por ejemplo, con los alcoholes la reacción se produce por el siguiente esquema:



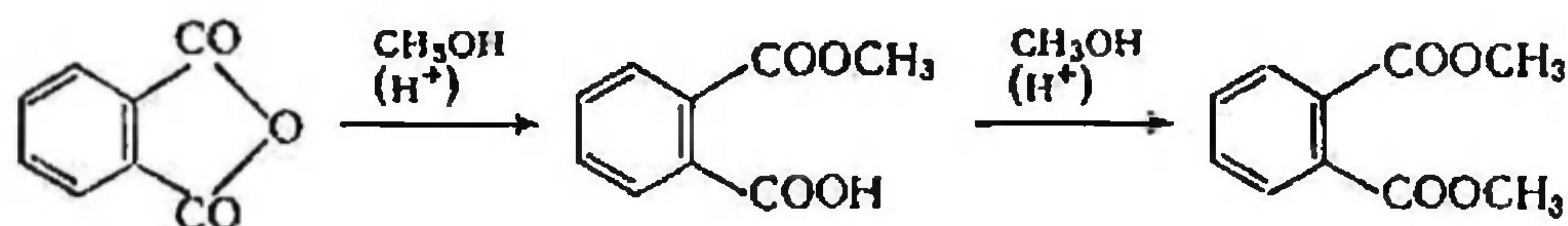
Los anhídridos se hidrolizan con el agua hasta formar ácidos, pero con más lentitud que los cloruros de ácidos.

§ 105. Algunos representantes. El *anhídrido acético* es un líquido con la temperatura de ebullición de 140 °C, no es miscible con el agua y sólo reacciona con ésta lentamente en el frío. Se

obtiene en la industria en grandes cantidades a partir del ceteno y el ácido acético. Grandes cantidades de anhídrido acético se consumen en la producción de fibras de acetato de celulosa artificial. El anhídrido acético se emplea como medio acetilante.

El *anhídrido maleico* es una sustancia cristalina, cuyo punto de fusión es 60 °C. Los métodos para su obtención están expuestos anteriormente (véase § 101). El anhídrido maleico es un "dienofilo" típico en las reacciones con dienos conjugados (véase § 40). Se emplea para la determinación cuantitativa del butadieno en los gases en la producción del caucho sintético, para la identificación de otros hidrocarburos diénicos, en la industria de los plásticos.

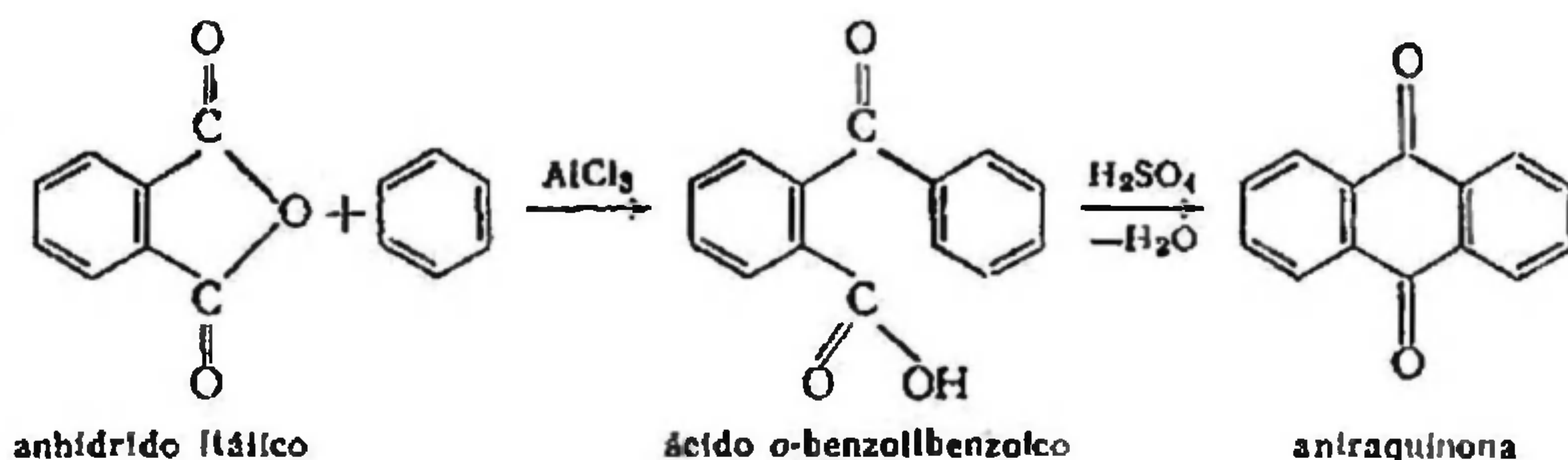
El *anhídrido ftálico* es la sustancia cristalina que se cristaliza en forma de espinas, tiene punto de fusión, 128 °C; punto de ebullición, 285 °C; se sublima fácilmente. En la industria el anhídrido ftálico se obtiene por oxidación de la naftalina (véase § 51) y se emplea en diversas síntesis. Con los alcoholes da monoésteres y diésteres del ácido ftálico:



El *dimetilftalato* es un líquido con olor muy débil, se utiliza como *repelente*, o sea, es medio para espantar los mosquitos, moscas, tábanos y garrapatas.

Algunos ésteres del ácido ftálico son buenos plastificantes, por ejemplo, el *dibutilftalato*.

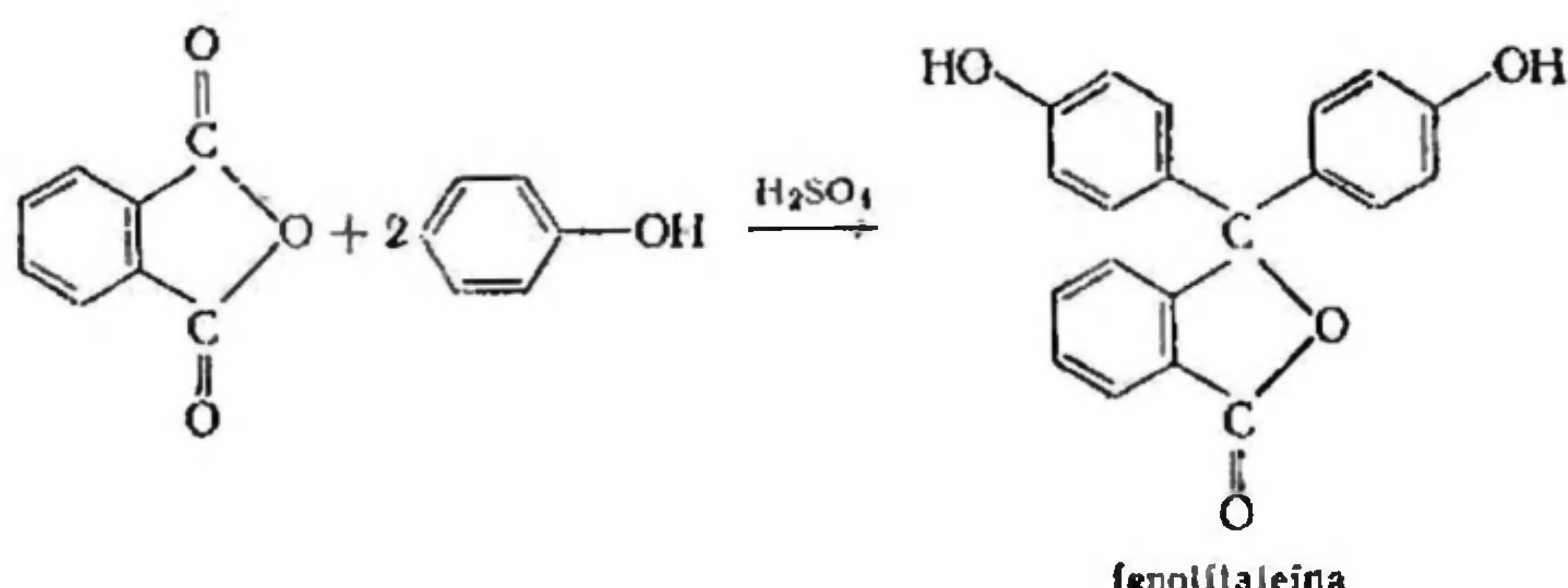
Al reaccionar el anhídrido ftálico con el amoníaco se forma imida del ácido ftálico, *ftalimida* (véase § 112). En la condensación del anhídrido ftálico con el benceno en presencia del cloruro de aluminio se obtiene la antraquinona (método industrial)



que se utiliza ampliamente en la producción de colorantes.

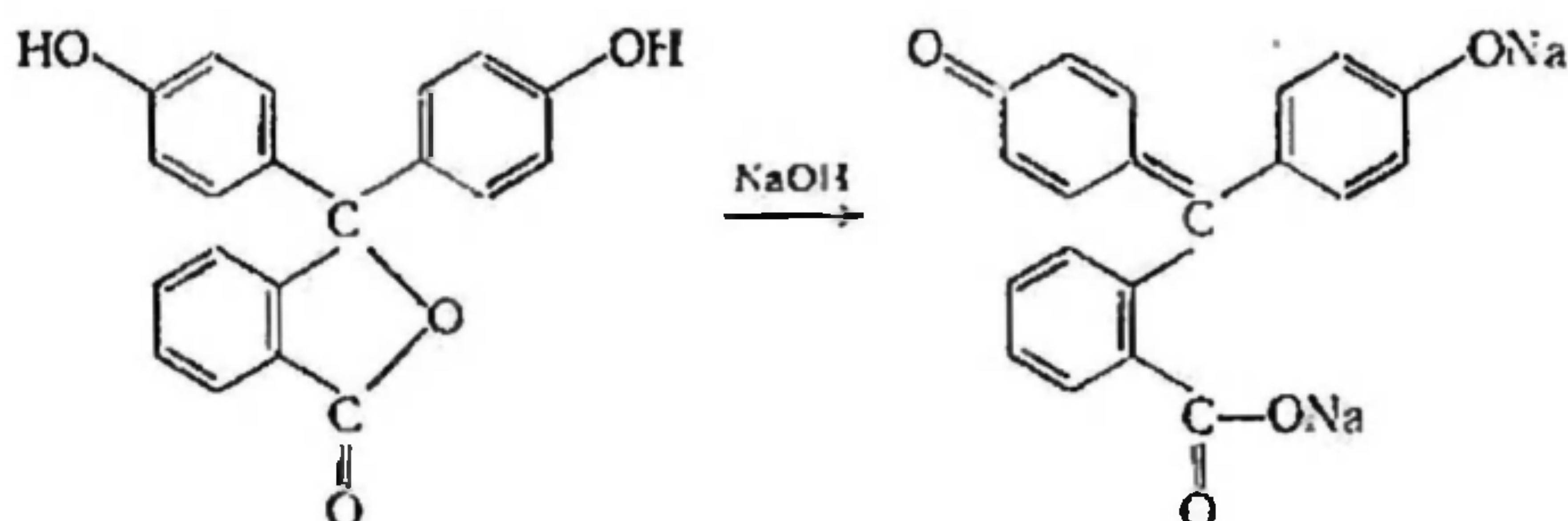
Para el anhídrido ftálico son características las reacciones de condensación con los fenoles por medio del oxígeno carbonílico. Como resultado de la reacción semejante se forman *ftaleínas* que

son compuestos que pertenecen a los derivados del trifenilmetano:



fenolftaleína

La fenolftaleína es sustancia cristalina blanca, muy soluble en el alcohol. Bajo la acción de los álcalis la fenolfraleína se convierte en una sal de color carmesí vivo:

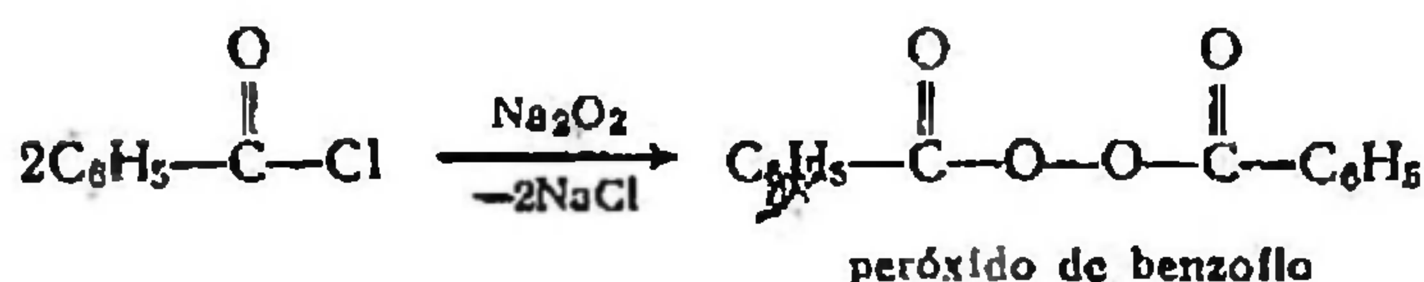


Se utiliza como indicador, y en la medicina se emplea como un laxante ligero llamado *purgante*. Son conocidos también otros colorantes de tipo similar. Por ejemplo, en la condensación del anhídrico ftálico con la resorsina se forma la *fluoresceína*.

El anhídrido ftálico entra en la reacción de condensación con los alcoholes poliatómicos formando *resinas alquídicas* (véase § 190).

PEROXIDOS DE ACILOS. PERACIDOS

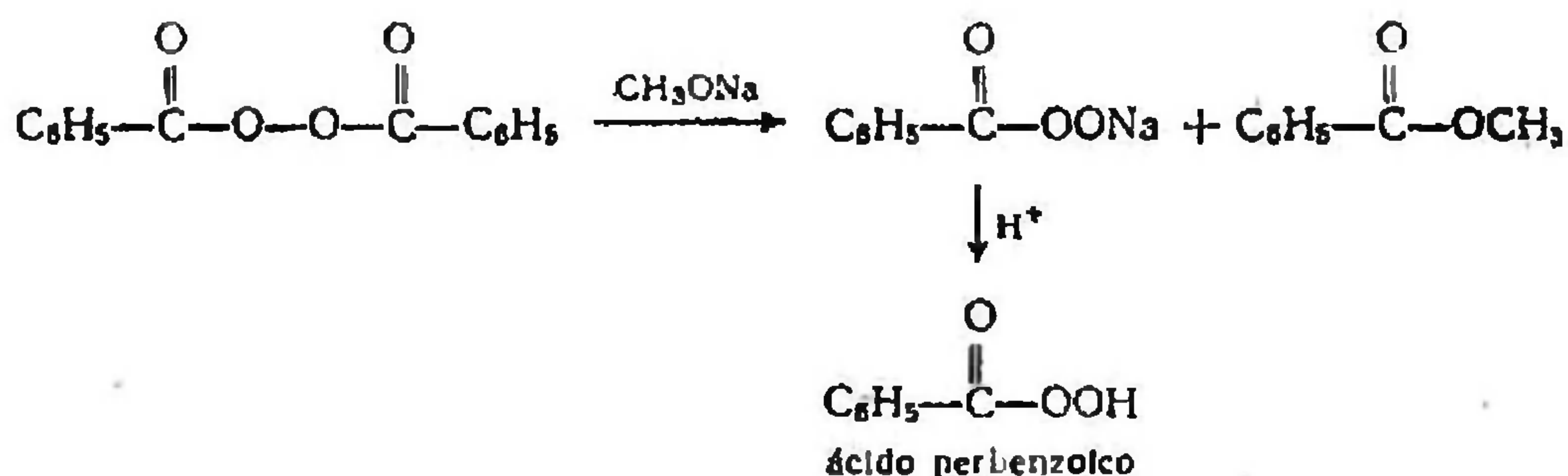
§ 106. Métodos de obtención. Algunos representantes. En la combinación de los anhídridos o cloruros de ácidos con los peróxidos de los metales se obtienen peróxidos de acilos:



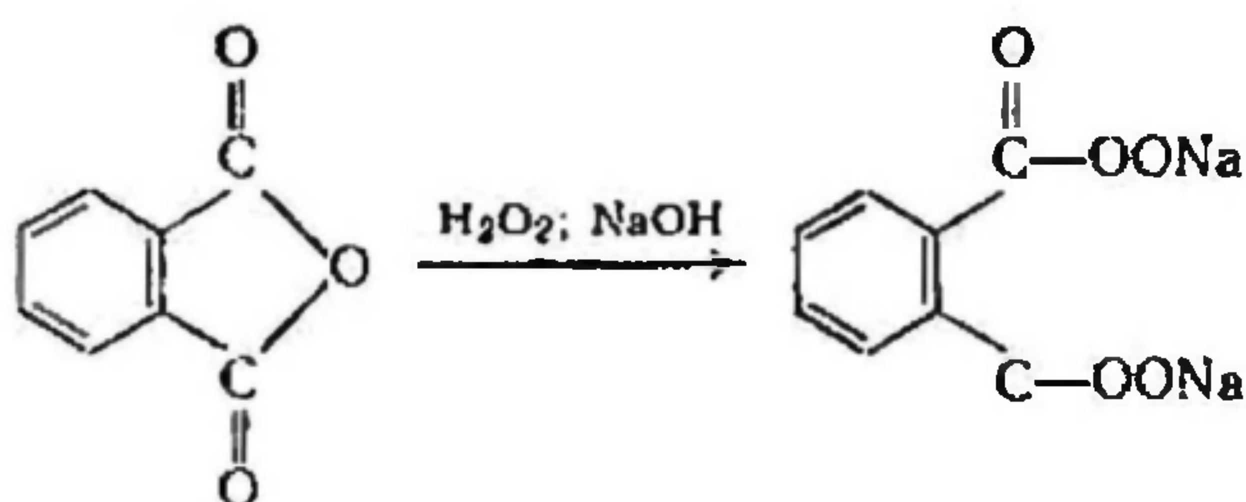
peróxido de benzoílo

Al reaccionar los peróxidos de acilos con los alcoholatos de sodio y con la posterior acción de los ácidos minerales se obtienen

hidroperóxidos de acilos o *perácidos*:

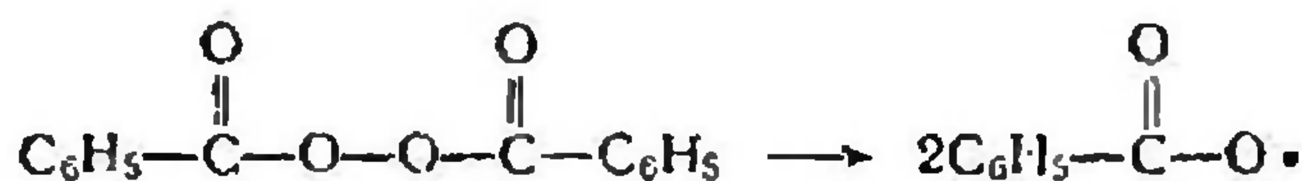


Las sales de los perácidos se obtienen también por las reacciones de los anhídridos con el peróxido de hidrógeno en presencia del álcali cáustico:



Los peróxidos de los acilos y perácidos son fuertes oxidantes. En el frío los perácidos se descomponen lentamente, desprendiéndose el oxígeno, y al calentarlos explotan, por lo cual no pueden ser destilados. Cuando actúan como oxidantes, desprenden el halógeno de los halogenuros de hidrógeno y oxidan los alquenos hasta convertirlos en óxidos. Se emplean habitualmente en forma de soluciones en el cloroformo o en el tetracloruro de carbono.

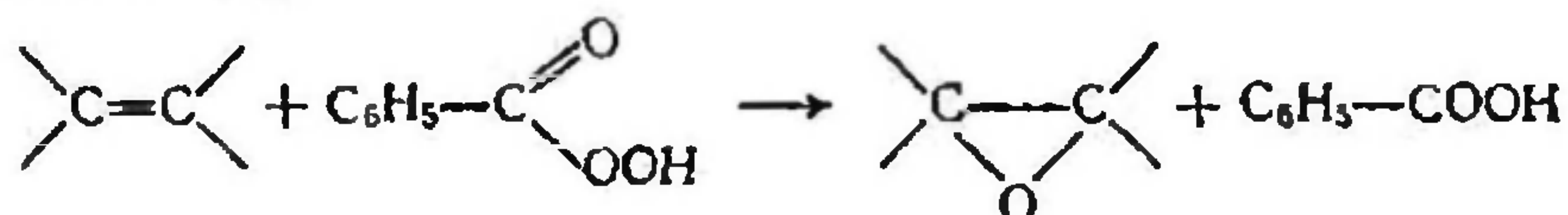
El *peróxido de benzoílo* es una sustancia cristalina, punto de fusión, 108 °C. Es más estable que otros peróxidos de acilos. Puede almacenarse y transportarse. Al calentarlo o bajo la acción de los rayos ultravioleta, se descompone con explosión. Al calentar una solución de peróxido en un disolvente orgánico se produce una descomposición lenta y se forman radicales libres:



El peróxido de benzoílo tiene uso industrial como iniciador de la polimerización.

El *hidroperóxido de benzoílo* (*ácido perbenzoico*) es sustancia cristalina; punto de fusión, 43 °C, tiene olor de hipoclorito. Se obtiene a partir del peróxido de benzoílo y el alcoholato sódico. El hidroperóxido de benzoílo se utiliza para la síntesis y como el reactivo en la determinación de la posición del enlace doble (*reacción de Prilezháev*). Al actuar éstos sobre las olefinas, se

forman óxidos α:

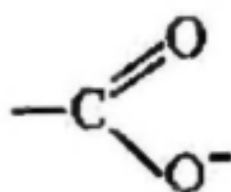


Al actuar el agua sobre los óxidos α se forman glicoles, y en la oxidación de los glicoles se forman cetonas o aldehídos. De esta manera, a partir de los productos de la oxidación puede juzgarse sobre la posición del doble enlace.

ÉSTERES DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS

Los ésteres son los derivados funcionales más importantes de los ácidos, fórmula general de ellos es $R{-}C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown OR'\end{smallmatrix}$, o sea, pueden considerarse como derivados de los ácidos, en los cuales el hidroxilo se encuentra sustituido por un grupo alcohóxilo.

§ 107. **Isomería. Nomenclatura. Propiedades físicas.** La isomería de los ésteres está condicionada por la estructura de los radicales que se encuentran unidos con el grupo *acilático*



El nombre de los ésteres, por lo común, proviene del radical hidrocarbúrico del alcohol y la raíz latina del nombre del ácido, añadiéndole la terminación **ato** (o la terminación **oato** en lugar de **oico** en el ácido). Se emplean también los nombres que se forman de los nombres de los alcoholes y ácidos que dan lugar al éster (vease la tabla 17).

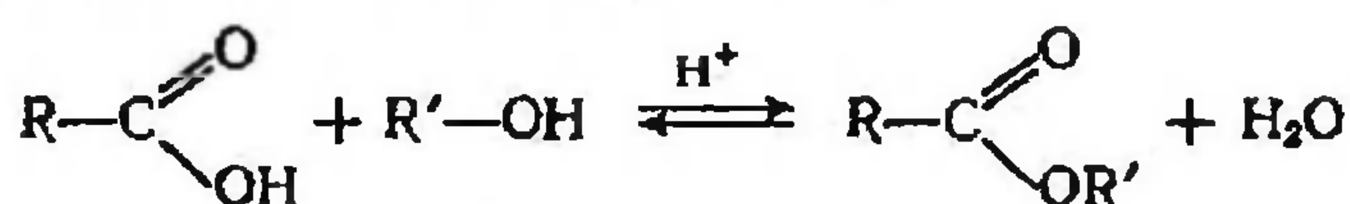
Tabla 17. **Ejemlos de nombres de los ésteres**

Fórmula	Nombre	
	racional	por la nomenclatura moderna internacional
$\mathrm{H{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3}$	Éster metílico del ácido fórmico	Metilformiato
$\mathrm{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5}$	Éster etílico del ácido acético	Etilacetato
$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CHCl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OC_2H_5}$	—	Etil-2-clorobuteno-3-oato

Los ésteres están difundidos ampliamente en la Naturaleza. El aroma de muchas flores, frutos y bayas está condicionado por la presencia en ellos de los ésteres. Están difundidas extraordinariamente en el mundo vegetal y animal las *grasas* que pertenecen a los ésteres.

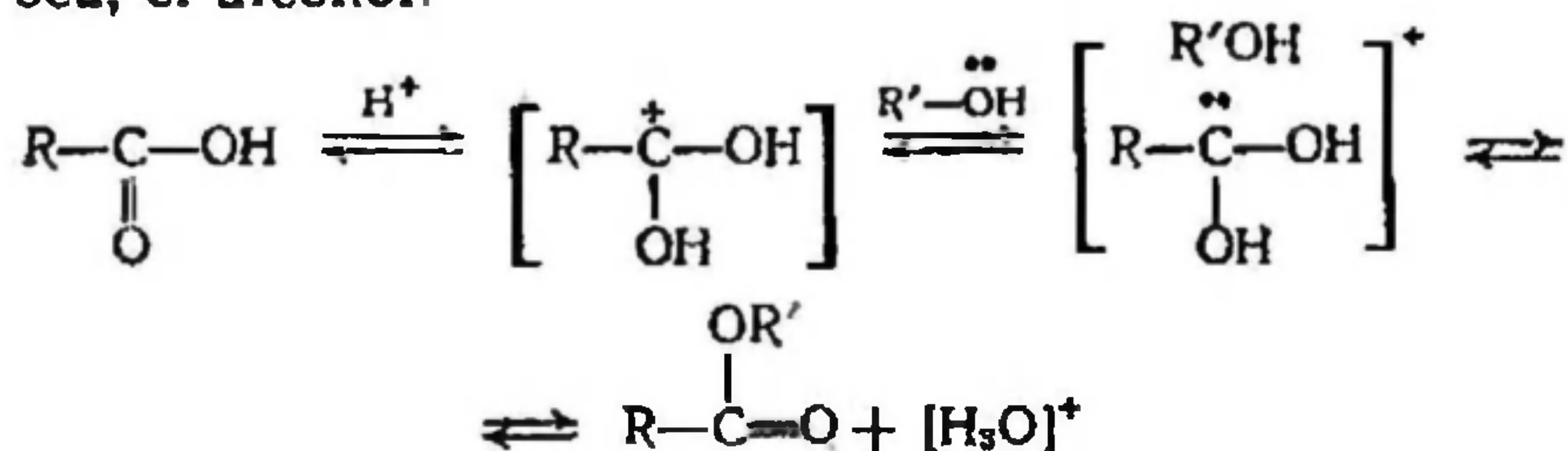
Los ésteres de los alcoholes monoatómicos inferiores son líquidos volátiles con un olor agradable de flores y frutos. El etilformiato tiene el olor de rón, el isoamilacetato, el olor de pera, el etilbutirato, de melocotón, el isoamilbutirato, de piña, el éter isoamílico del ácido isovaleriánico, de la manzana, el benzilacetato, de jazmín, etc. Debido al olor estos éteres se utilizan en las industrias de perfumes y alimenticia como "esencias frutales". Estos ésteres son poco solubles en el agua, pero muy solubles en los disolventes orgánicos, ellos mismos son disolventes. La temperatura de ebullición de los ésteres es inferior a la de los ácidos correspondientes, ya que a ellos no les es característica la asociación. Así, el punto de ebullición del ácido acético es de 118 °C, y el del etilacetato, 78 °C.

§ 108. Métodos de obtención. El método principal de obtención de los ésteres es la interacción de los ácidos carboxílicos con los alcoholes (*reacción de esterificación*)



En calidad de catalizador se emplean el H_2SO_4 concentrado y el HCl, BF_3 gaseosos y otros.

La influencia del catalizador ácido reside en la protonación del oxígeno carbonílico y, por consiguiente, en el aumento de la carga positiva en el átomo de carbono del grupo carboxilo, lo que hace que éste sea más capaz de adicionar los reactivos nucleofílicos, o sea, el alcohol:

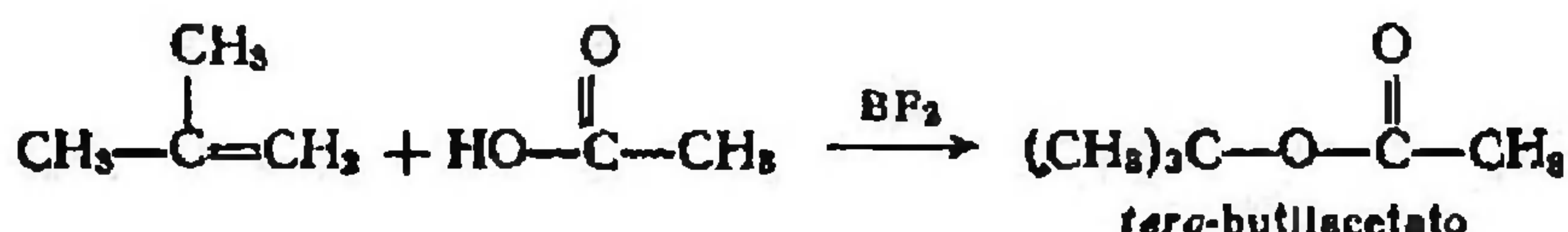


Al utilizar el alcohol marcado con el isótopo ^{18}O, fue demostrado que el átomo de oxígeno del alcohol se queda en la composición del éster.

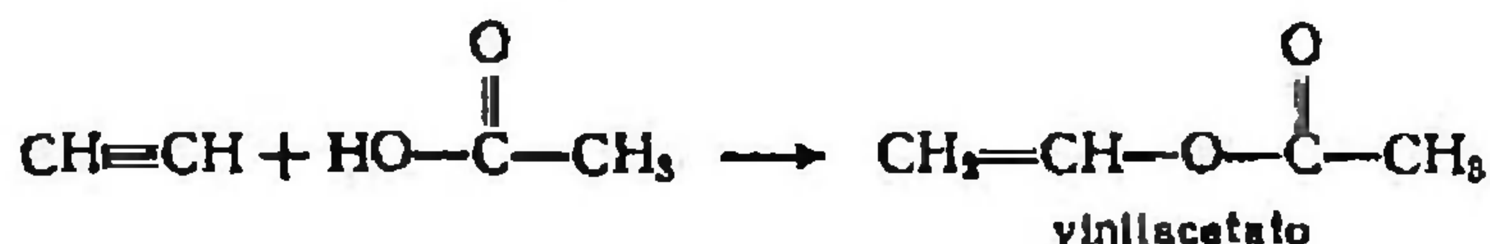
La reacción de esterificación es reversible. El exceso de alcohol o de ácido favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha. El rendimiento del éster puede también aumentarse con una eliminación cotinua de una de las sustancias que se formen (éster o agua) de la esfera de la reacción.

La velocidad de la reacción de esterificación depende de la naturaleza del ácido y alcohol, a saber, del átomo de carbono con el cual se encuentra enlazado el grupo hidroxilo (primario, secundario o terciario) y de la estructura de la cadena carbonada que está unida al grupo carboxilo. Los radicales voluminosos crean dificultades espaciales y hacen difícil la formación de productos de adición intermedios. Con particular dificultad se someten a la esterificación los alcoholes terciarios (N. A. Menshutkin. 1887).

De otros métodos de obtención de los ésteres citemos el de la acilación de los alcoholes por los cloruros de ácidos o ácidos anhídricos (así, en particular, se obtienen los ésteres de los alcoholes terciarios y de los fenoles) como también la adición de los ácidos carboxílicos a los alquenos, que tiene gran importancia en la industria:



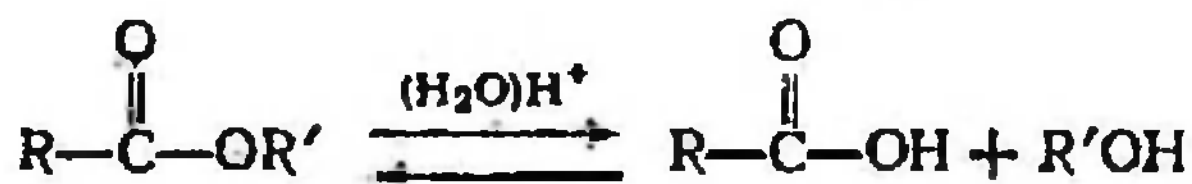
Se utiliza también en la industria la adición de los ácidos carboxílicos al acetileno. Así se obtienen los ésteres vinílicos (200 °C, en presencia de sales de cadmio o de cinc):



El vinilacetato es un semiproducto para la síntesis de los polímeros.

§ **109. Propiedades químicas.** A los ésteres les son características las siguientes reacciones.

1. Acción del agua (*hidrólisis*). El medio ácido o básico propicia esta reacción. La reacción, si se cataliza con ácido, es reversible formándose como resultado un ácido y un alcohol:



En un medio alcalino la reacción es irreversible, transcurre rápido y se forman como resultado alcohol y sal del ácido.

El poder de los ésteres hidrolizarse en un medio alcalino, en principio los diferencia a éstos de los éteres y de los acetales. Como es conocido, los acetales pueden hidrolizarse sólo en un medio ácido y los éteres se descomponen únicamente bajo la acción de ácidos halogenados fuertes.

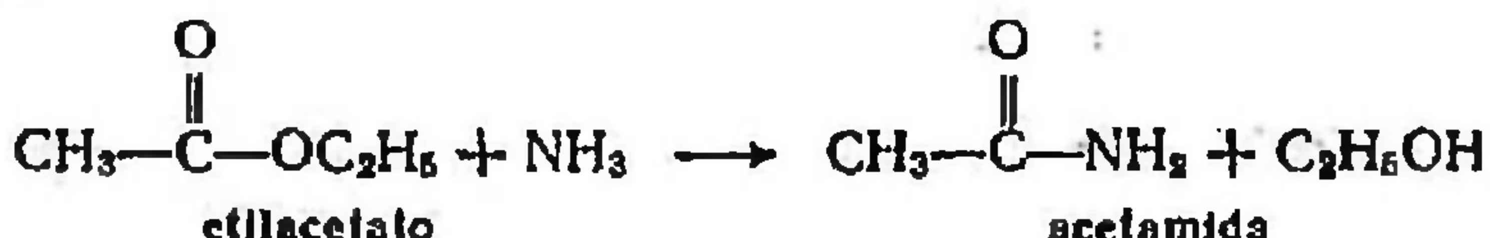
2. Reacción de transesterificación. Al calentar los ésteres con alcoholes en presencia de ácidos minerales o de un alcoholato

(medio alcalino) ocurre un *intercambio de grupos alcoxilos.* La reacción es reversible y el grado de transformación depende de la cantidad de alcohol que se tome:

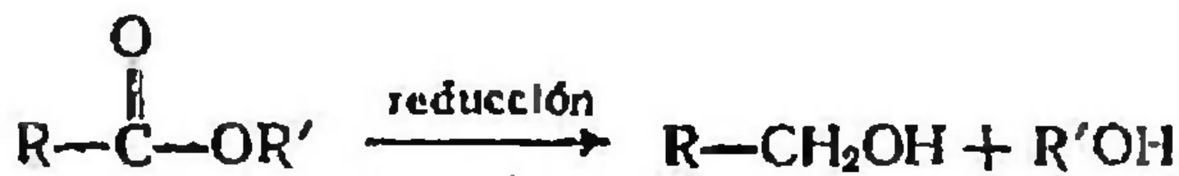


La reacción tiene importancia para la obtención de diferentes ésteres.

3. Acción del amoníaco (*amonólisis*) conlleva a la formación de amidas:



4. La reducción de los ésteres transcurre con más facilidad que de los propios ácidos. Como resultado se obtiene un alcohol primario correspondiente al ácido del éster. En calidad de reductor se emplea hidruro de litio aluminio, el sodio en alcohol hirviendo y el hidrógeno en presencia del catalizador de cobre y cromo:



5. Los ésteres son estables a la acción de los oxidantes. Por lo tanto, en la reacción de oxidación, para proteger los grupos alcohólicos o fenólicos, con antelación se esterifican estos grupos y al finalizar la oxidación se hidrolizan.

§ 110. Ceras. Las ceras naturales son mezclas de ésteres de los ácidos grasos superiores y de los alcoholes superiores, que contienen también alcoholes superiores libres, ácidos libres y parafinas con cadenas normales de átomos de carbono. La cera de abejas (punto de fusión, 60—62 °C) está compuesta de ésteres de alcoholes primarios, ácidos con número par de átomos de carbono C_{24}—C_{34} y de alcanos libres con número impar de átomos de carbono C_{25}—C_{31}.

Algunas plantas tienen sobre sus hojas y frutos una capa de cera protectora. La composición de la cera de algodón se acerca a la de la de abejas. La cera en las hojas del tabaco se compone casi por completo de parafinas C_{25}—C_{33}, y la cera en las hojas de la col está compuesta de parafina $C_{29}H_{60}$ al 95%.

De la cabeza del mamífero marino, cachalote, está extraída una cera sólida, *espermaceti* (punto de fusión 41—48 °C) y una cera líquida, *aceite de espermaceti.* El espermaceti está constituido fundamentalmente de cetilpalmitato (éster cetílico del ácido palmítico) $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$. El componente principal del aceite de espermaceti son los ésteres de los alcoholes no saturados (del

alcohol oleico $C_{17}H_{33}CH_2OH$) y los ácidos superiores no saturados con número par de los átomos de carbono C_{12}—C_{16}.

La *lanolina*, la grasa de la lana de ovinos, es una mezcla de ésteres de los ácidos C_{10}—C_{20} y alcoholes C_{18}—C_{20} (en su composición entran también hidroxiácidos y otros).

La consistencia de la cera y su temperatura de solidificación están condicionados por su composición (longitud de la cadena de radicales, insaturación). Mientras más larga sea la cadena de átomos de carbono del ácido o del alcohol, más alta será su temperatura de fusión. La existencia en la molécula de dobles enlaces disminuye la temperatura de fusión. El espermaceti y la lanolina se emplean en la medicina y perfumería para preparar diferentes pomadas y cremas.

GRASAS Y SUSTANCIAS GRASOSAS

§ 111. Grasas naturales. Lípidos. En la composición de los organismos vegetales y animales a la par de las sustancias proteicas y los carbohidratos, entran las grasas y sustancias similares a éstas, las cuales se agrupan bajo el nombre de *lípidos*.

Los lípidos se encuentran en el organismo lo mismo en forma de grasa protoplasmática (entran en la composición del protoplasma de las células) que en forma de grasa de reserva (entran en la composición de los tejidos adiposos grasosos). La grasa protoplasmática como componente de célula, se encuentra en el organismo en forma de compuestos complejos con las proteínas y su cantidad no cambia por inanición o adiposidad. En estas circunstancias varía la cantidad de grasas de reserva.

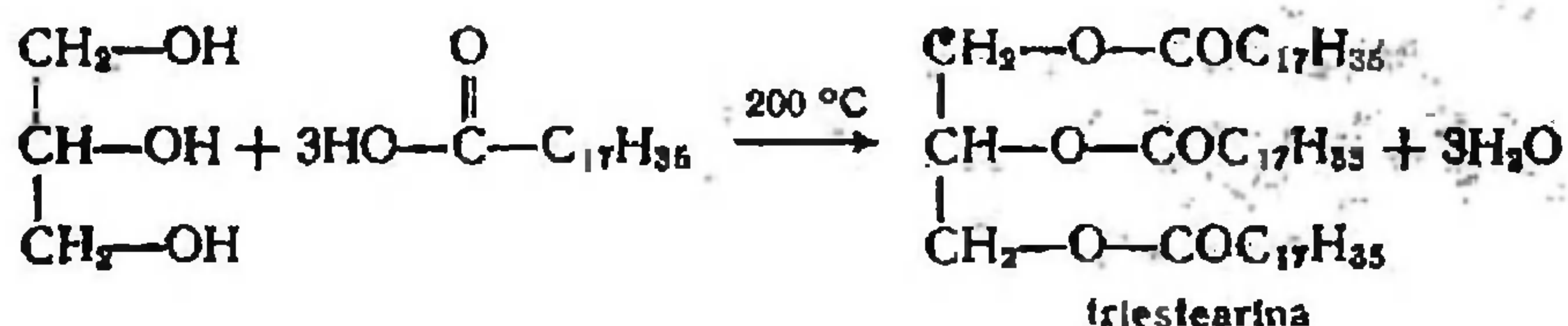
Los lípidos juegan un importante papel biológico; ellos son fuentes de energía para el organismo animal, en la oxidación en el organismo de 1 g de grasa se liberan 39J. Son buenos disolventes de las sustancias biológicas activas (por ejemplo, las vitaminas), necesarias para la realización de las funciones normales del organismo animal. El tejido adiposo forma una suave capa intermedia aislante, que protege los órganos interiores y todo el cuerpo de los choques, golpes y sobreenfriamiento.

La cantidad de grasa acumulada en un organismo animal, depende del régimen de alimentación, de la edad y otras condiciones. Por lo común, la cantidad de grasa en el organismo humano es de un 10—20% de la masa total del organismo (en los cambios patológicos del organismo ésta puede ser mayor). En los animales que están alimentados especialmente para "cebo" la cantidad de grasa alcanza el 50% de la masa total. En las plantas, los aceites vegetales se acumulan comúnmente en las semillas, en los frutos (linaza, cañamones, semillas de girasol, olivas y otras), también hasta el 50% de la masa total.

Las plantas sintetizan las grasas del almidón que es un producto de asimilación de ácido carbónico. En el organismo animal las grasas se forman de las grasas de los alimentos y también se

sintetizan a partir de los carbohidratos de los alimentos (las comidas dulces y féculas hacen posible la adiposidad).

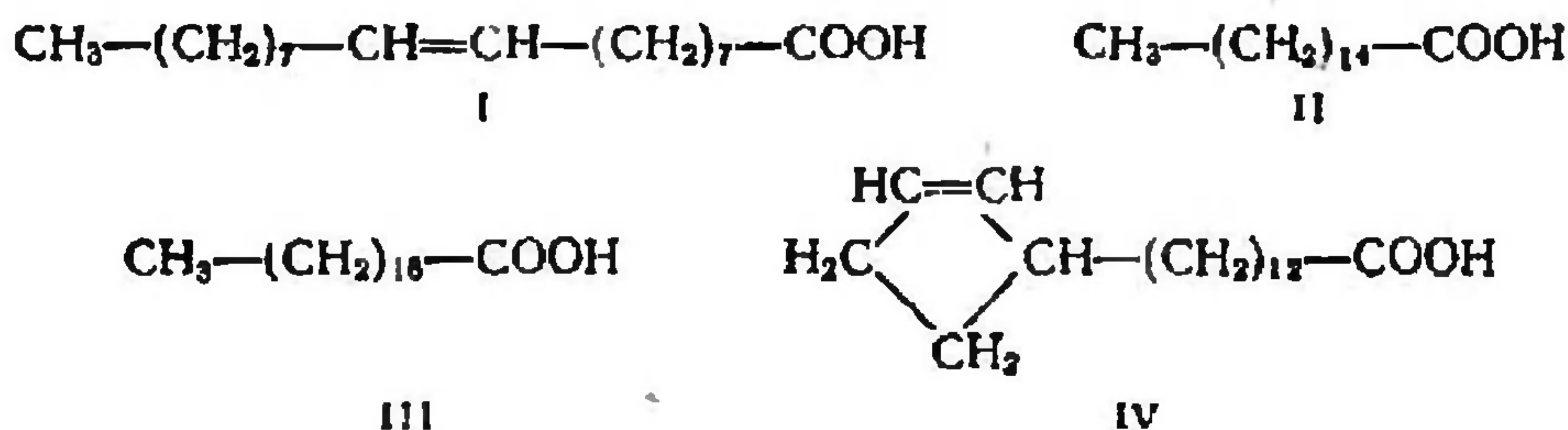
La parte principal de las grasas vegetales y animales son los ésteres de la glicerina y de los ácidos grasos superiores, como son los glicéridos de los ácidos palmítico, esteárico, oleico, linólico y otros. La naturaleza química de las grasas fue determinada en el primer cuarto del siglo XIX por Chevreul. La primera síntesis de las grasas fue efectuada por Bertlo (1854) sometiendo al calor la glicerina con el ácido esteárico:



En todas las grasas el radical de alcohol es el mismo (el radical de la glicerina): la diferencia entre las grasas está condicionada por los radicales de los ácidos.

Los ácidos monocarboxílicos con un número par de átomos de carbono y cadena carbonada no ramificada, son los más importantes que entran en la composición de las grasas. De los ácidos saturados entran en las grasas: el butírico (C_4), caproico (C_6), caprílico (C_8), cáprico (C_{10}), láurico (C_{12}), palmítico (C_{16}), esteárico (C_{18}) y el aráquico (C_{20}). De los no saturados, el palmitooleico, oleico, linólico, y el linolénico.

Los ácidos más difundidos en las grasas son el oleico I, palmítico II y esteárico III. En pequeñas cantidades se encuentra el ácido chaulmúgrico IV.

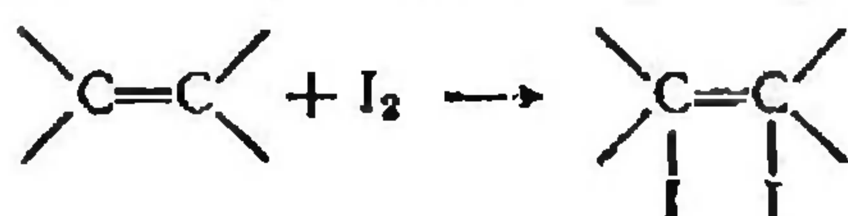


Las grasas de ós frutos oleaginosos contienen mucho ácido oleico no saturado (el aceite de oliva, hasta el 80%, el de girasol, hasta el 36%). La grasa de hombre contiene hasta el 70% de ácido oleico y hasta el 25% de palmítico. En las grasas de los animales rumiantes existe mucho ácido esteárico. La grasa de leche contiene hasta el 40% de ácido oleico y hasta el 25% de palmítico; es característica también la presencia en ellos de ácidos inferiores saturados C_4—C_{12}. En la mantequilla se encuentran hasta el 2,4% de ácido butírico, en la leche de cabra y de oveja

hay muchos ácidos C_6 y C_8. las grasas de los animales marinos contienen gran cantidad de ácidos no saturados C_{16} y C_{18}.

La variada composición ácida condiciona las diferentes propiedades químicas y fisicoquímicas de las grasas. Ya que las grasas naturales son mezclas complejas de los glicéridos, ellas no tienen temperaturas de fusión ostensible, sino que ablandándose con anterioridad se funden en un determinado intervalo de temperaturas. La temperatura de solidificación de la grasa es mayor, mientras más cantidad de ácidos saturados (palmítico y esteárico) contiene ésta.

El contenido de los ácidos no saturados en las grasas se determina por el *índice de yodo*, el cual indica cuántos gramos de yodo se adicionan en condiciones determinadas a los componentes no saturados que se encuentran en 100 g de grasa:



El indice de yodo de la mantequilla es igual a 30, el del aceite de cañamon es de 150 y el del aceite de linaza, de 170 a 180.

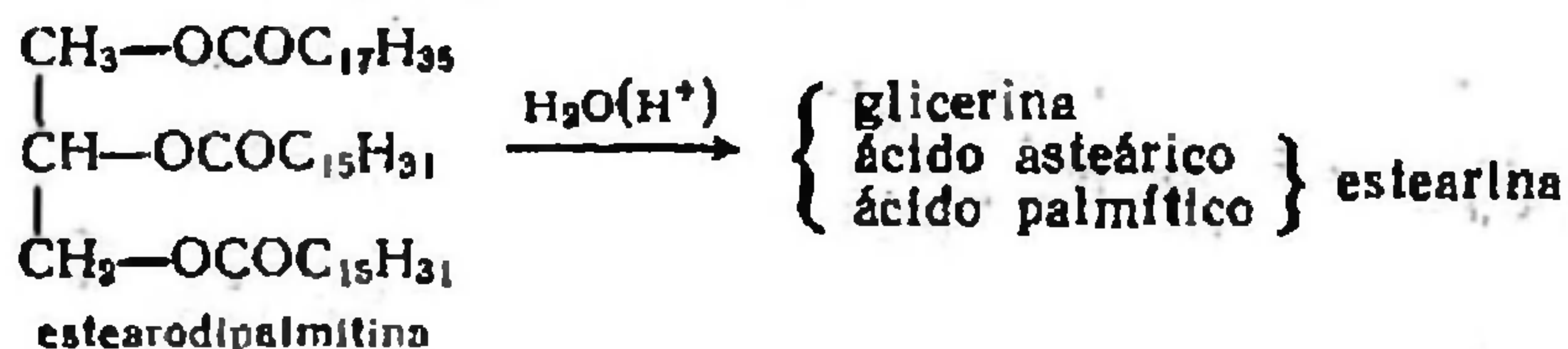
Las grasas se disuelven fácilmente en los disolventes orgánicos: éter, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno y en la gasolina. Estos son prácticamente insolubles en el agua, pero pueden formar con el agua emulsiones muy estables en presencia de sustancias tensoactivas. En las condiciones naturales en el organismo animal, las grasas se emulsifican con tales sustancias tensoactivas como son las proteínas, las sales de los ácidos biliares y otras.

Un ejemplo de emulsión acuosa de una grasa estabilizada por la proteína es la leche. La emulsificación es necesaria para que las grasas de los alimentos sean digeridas con más rapidez en los órganos digestivos. En el tiempo en que se produce la digestión las grasas, bajo la acción del fermento lipasa (se encuentra en la saliva, en el hígado, y en los jugos gástricos e intestinales), se hidrolizan hasta ácidos libres y glicerina, los cuales pasan a través de las paredes del intestino y después nuevamente se unen en diferentes combinaciones depositándose en forma de grasa de reserva.

Las grasas, al almacenarlas durante largo tiempo al aire libre, se ponen rancias bajo la acción de la humedad, o sea, adquieren un olor y sabor desagradables, aumentando también su acidez. Los ácidos C_6—C_{12}, al igual que las metilcetonas que se forman como resultado de la oxidación de las grasas, tienen un olor desagradable.

Elaboración técnica de las grasas. En la industria la reacción de descomposición hidrolítica de las grasas se utiliza ampliamente para obtener la glicerina y los ácidos grasos o sus sales, o sea, los jabones. La descomposición se realiza tanto en el medio ácido

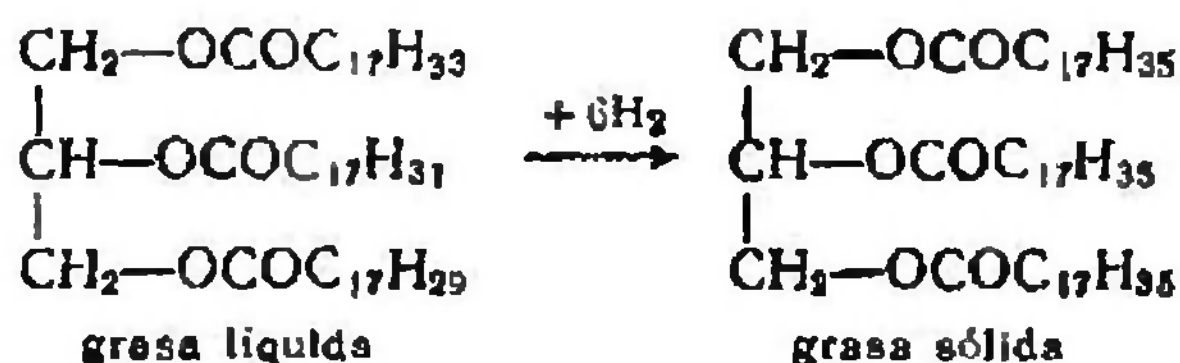
como en el básico. En el primer caso se forman la glicerina y una mezcla de ácidos libres, la estearina:



En un medio alcalino, junto a la glicerina se obtienen también sales de estos ácidos, o sea, *jabones*.

Para crear un medio alcalino puede emplearse un álcali y la cal. Del catalizador ácido sirve, por ejemplo, el *contacto de Petrov*, que es una mezcla de ácidos nafténicos, aceite de vaselina, ácido sulfúrico y agua.

La reacción de *hidrogenación de las grasas*, es decir, la transformación de las grasas líquidas en sólidas es una reacción muy importante que tiene gran valor industrial. La esencia de esta reacción reside en la adición del hidrógeno al ácido graso no saturado y la transformación de éstos en ácido saturado (Ni, 200 °C, 15 kgf/cm²):



A la hidrogenación se someten los aceites vegetales, el aceite de hígado de bacalao, la grasa de los animales mamíferos marinos que tienen olor desagradable y otros. Como resultado desaparece el color oscuro y el olor.

Las grasas sólidas tienen ventajas sobre las líquidas: son más fáciles de transportar, de ellas se puede obtener la estearina para las velas, el jabón sólido y otros. Las mejores variedades de grasa hidrogenizada se emplean en la obtención de la margarina.

La *margarina* es una emulsión de la grasa hidrogenizada de la grasa animal (grasa de buey fusible) o del aceite vegetal en la leche. Por su aspecto y olor recuerda la mantequilla, para darle al producto un color amarillo se le añaden yemas de huevos y para darle el aroma se le agrega la diacetona, *diacetilo* $CH_3COCOCH_3$, que es la sustancia olorosa principal de la mantequilla.

A los aceites vegetales les son característicos los procesos de autooxidación y polimerización. Estas propiedades se emplean en la industria para la preparación del aceite cocido, las lacas y pinturas. El aceite cocido se prepara de los aceites que contienen gran cantidad de ésteres de los ácidos linólico y linolénicos y que llevan el nombre de *secantes*. A estos pertenecen los aceites de linaza, cañamones, girasol y otros. El *aceite cocido* es un líquido

oscuro denso, en el aire "se apergamina" formando una película. En el proceso de apergaminación se produce una oxidación de los aceites por el oxígeno del aire. Para acelerar este proceso, al aceite cocido se le añaden *secativos* (óxidos o sales de cobalto, de manganeso y de plomo).

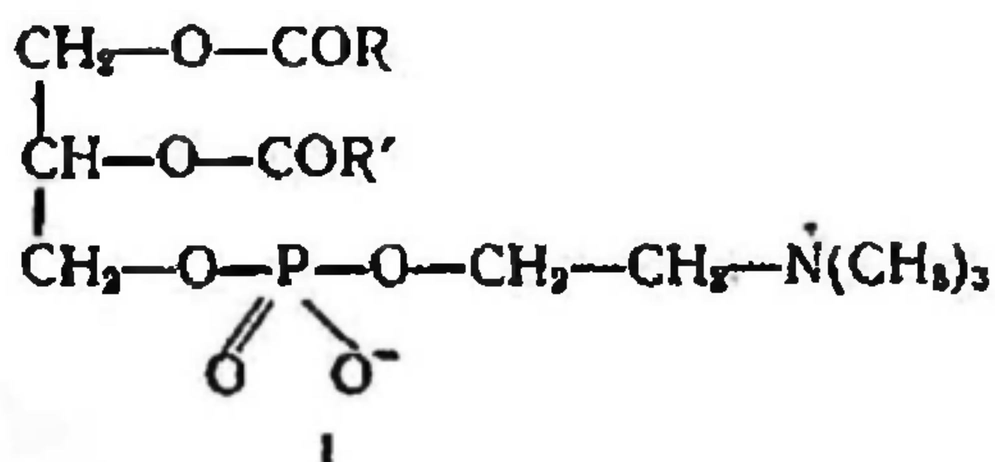
El polímero oxidado del aceite de linaza es una masa elástica densa, *linoxino*, que se emplea en la preparación del linoleo y el hule.

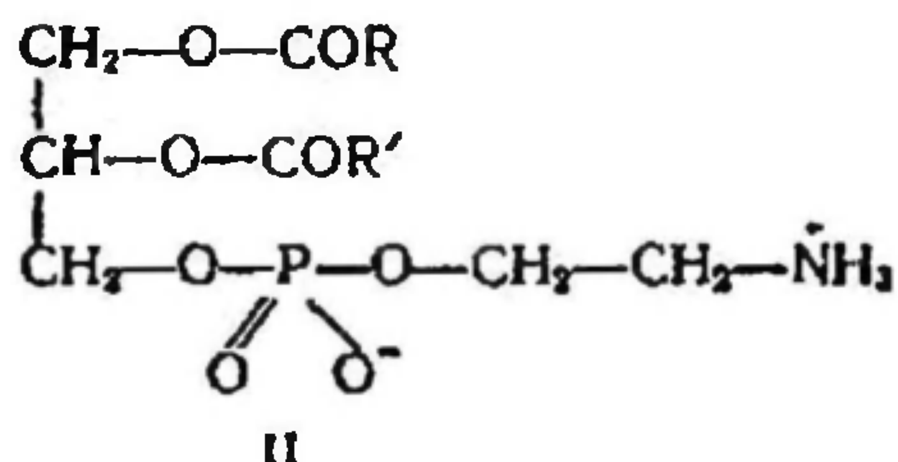
Para la preparación de algunos aceites lubrificantes se emplean mezclas de aceites vegetales y minerales. Los lubricantes densos se preparan a base de las grasas animales. Las grasas se utilizan también con fines farmacéuticos y en la industria de perfumes (cremas, pomadas y otros).

Los *lípidos* son sustancias grasosas que se encuentran en los organismos de los animales y de las plantas. El grupo más importante de los lípidos son los fosfatidos, que entran en la composición del cerebro y del tejido nervioso.

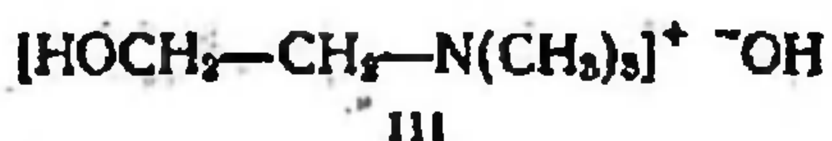
Los *fosfatidos* en la hidrólisis producen la glicerina, ácidos grasos, ácido fosfórico y los aminoalcoholes. En dependencia de qué alcohol que entra en la composición de los fosfatidos, se tienen las *lecitinas* que contienen un radical del aminoalcohol colina, y las *cefalinas*, que contiene un radical de la etanolamina.

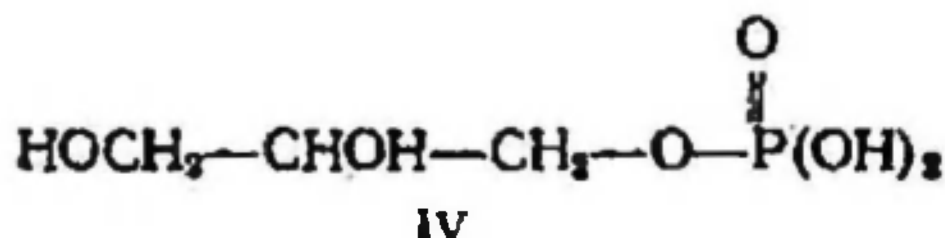
A diferencia de las grasas, en la molécula de las lecitinas uno de los grupos hidroxilos de la glicerina está unido no al ácido graso, sino al fosfórico (en forma de su éster con un aminoalcohol). Ulteriormente están representadas las fórmulas de la lecitina I y la cefalina II:





Las lecitinas, son sustancias blancas parecidas a cera, solubles en el éter, en el alcohol y en otros disolventes orgánicos. En el agua se hinchan. Entran en la composición de los tejidos de cerebro y de los nerviosos y en la yema de huevo. En las plantas se encuentran en las semillas y en los retoños. En la hidrólisis de las lecitinas se forman ácidos carboxílicos libres, la colina III y el ácido glicerofosfórico IV:





Las cefalinas están construidas por el tipo de las lecitinas, pero en sus moléculas en calidad de base nitrogenada se tiene

un radical de la etanolamina. En la hidrólisis las cefalinas dan ácidos carboxílicos, ácido glicerofosfórico y la etanolamina ($HO—CH_2—CH_2—NH_2$). Las cefalinas se encuentran en los tejidos junto a las lecitinas.

A las lecitinas y cefalinas les corresponde un papel especial en las membranas celulares, "tabiques" dentro de las células, que son de gran importancia para la vitalidad de las células.

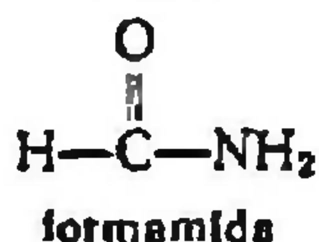
Las lecitinas participan en el metabolismo, absorción y transportación de las grasas y colesterina. La insuficiencia de fosfolípidos crea las condiciones para que se desarrolle la aterosclerosis.

AMIDAS DE ACIDOS

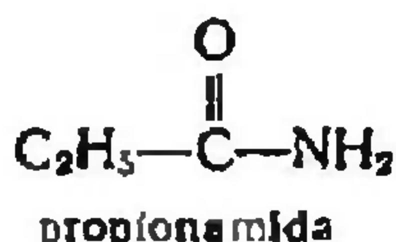
§ 112. Métodos de obtención. Propiedades. Las amidas son derivados funcionales importantes de los ácidos. Pueden considerarse como productos de la sustitución de un grupo hidroxilo en el carboxilo por un radical de amoníaco, o sea, el grupo NH_2. En las moléculas de las amidas el grupo NH_2 está unido a un acilo, la fórmula general de las amidas es $R—C—NH_2$.



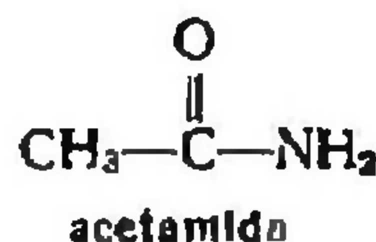
Como ejemplos de amidas y de sus nombres pueden servir los siguientes:



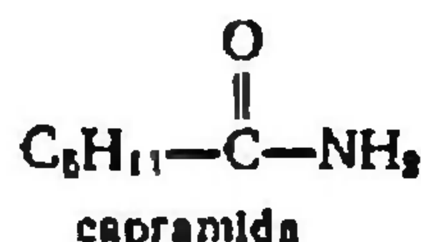
formamida



propionamida



acetamida



capramida

Los compuestos que contienen en la molécula un grupo —NH— unido a dos radicales acílicos, reciben el nombre de *imidas*.

Algunas amidas son líquidos, la mayoría son sustancias sólidas. Los amidas inferiores son solubles en el agua.

Al estudiar las distancias interatómicas, fue determinado que en las amidas las longitudes de los enlaces C=O y C—N son iguales a 0,124 nm y 0,132 nm, correspondientemente, o sea, se diferencian de las longitudes de enlaces C=O y C—N en otros compuestos (véase la tabla 2).

Estas y otras particularidades de las amidas indican que su estructura es realmente mesómera y puede ser expresada por las fórmulas limitantes:

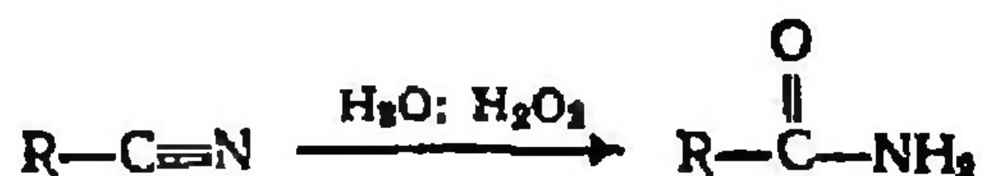


El calentamiento de las sales amoniacales de los ácidos carboxílicos (destilación en seco) es el método industrial más importante para la obtención de las amidas:

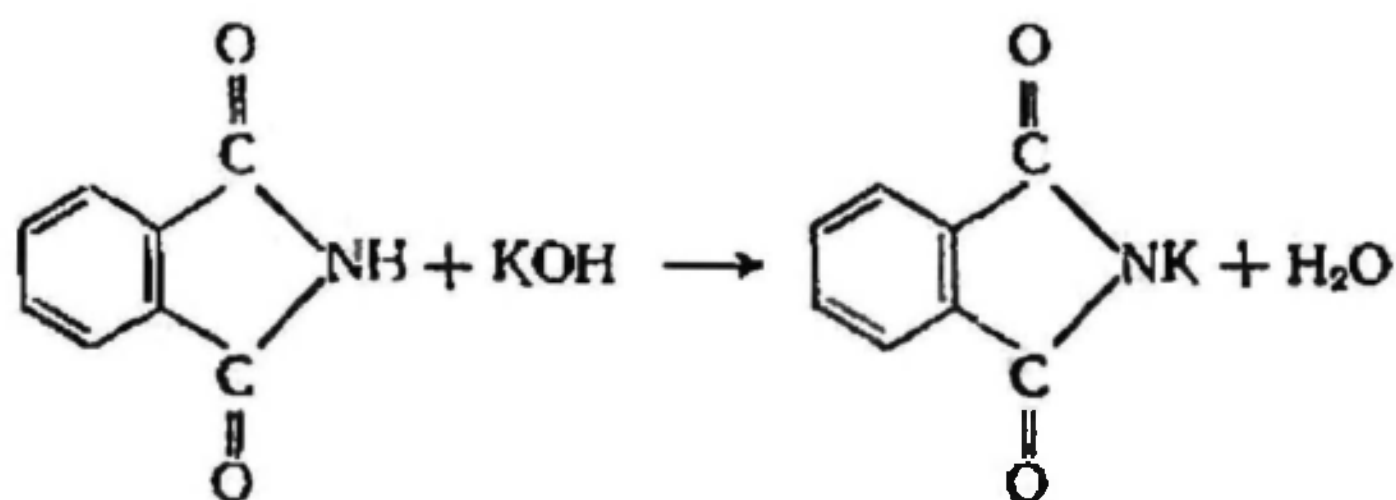


Las amidas se obtienen por la acción del amoníaco sobre los cloruros de ácidos, anhídridos y ésteres de los ácidos (§§ 102 y

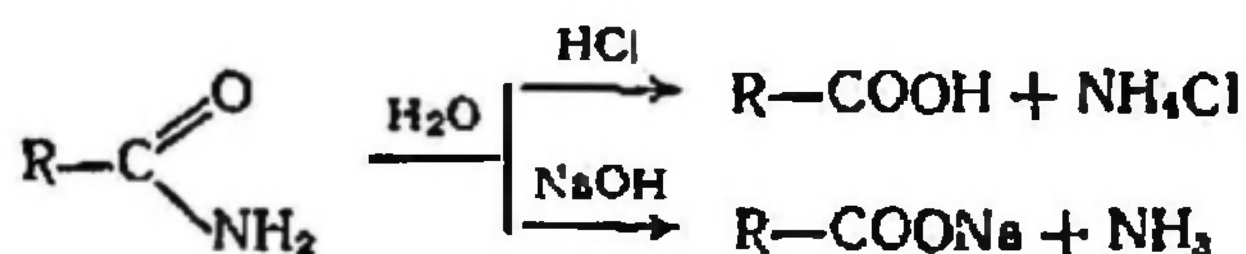
109). Además, éstos se forman en la hidrólisis incompleta de los nitrilos. La hidrólisis puede detenerse en la etapa de la amida, por ejemplo, añadiéndole peróxido de hidrógeno en un medio alcalino débil:



Las amidas, a diferencia del amoníaco, están privadas de las propiedades básicas, dan sales sólo con los ácidos fuertes, por ejemplo, el $RCONH_2 \cdot HCl$, los cuales se descomponen fácilmente en el agua con desprendimiento del amoníaco inicial. Al actuar el sodio metálico en amoníaco líquido sobre las amidas, se forman derivados metálicos de las amidas del tipo RCONHNa. En esto se revelan las propiedades ácidas de las amidas. Un carácter más ácido poseen las amidas cíclicas (imidas). Así, la ftalimida, al tratarse con una solución de potasio caústico, forma el derivado potásico, ftalimida de potasio:



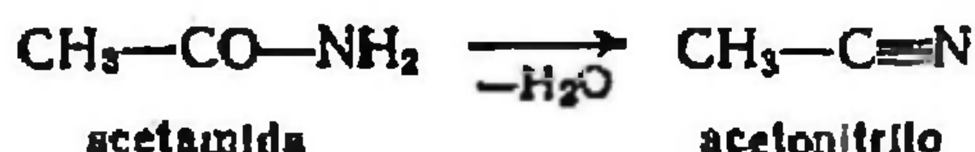
Al igual que otros derivados funcionales de los ácidos, las amidas en la hidrólisis en medios ácido o alcalino forman ácidos:



Las amidas pueden también transformarse en ácidos si se tratan con ácido nitroso:



Al calentar las amidas con agentes deshidratantes fuertes (P_2C_5) se forman nitrilos:



En la reducción de las amidas (por el hidruro de aluminio litio o por hidrogenación catalítica) se forman aminas primarias con el mismo número de átomos de carbono en la molécula;

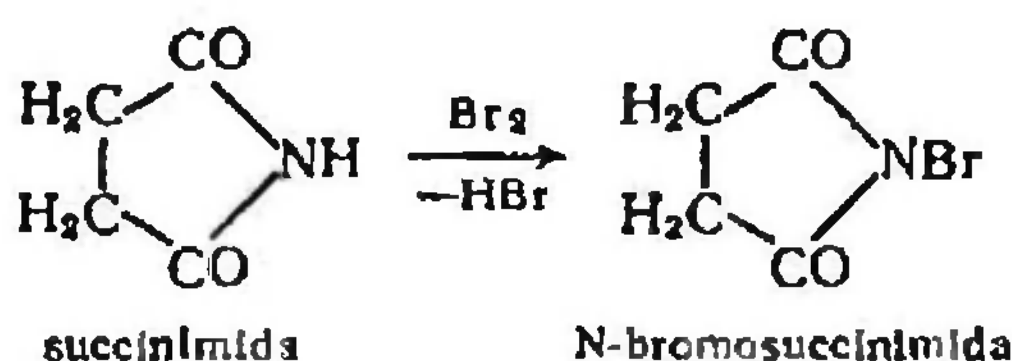


Una reacción singular es la *descomposición de Hofmann*, que se realiza al actuar sobre las amidas el hipoclorito o el hipobromito de sodio en una solución acuosa alcalina. Esta reacción conlleva a la formación de las *aminas* que contienen en la molécula un átomo de carbono menos que la amida inicial:



$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 + NaOCl + 2NaOH \longrightarrow R-NH_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

Las imidas cíclicas de los ácidos dicarboxílicos siendo tratados cuidadosamente con cloro o bromo en un medio alcalino forman N-halogenimidas:



succinimida N-bromosuccinimida

La N-bromosuccinimida es un "transportador" del halogeno y se utiliza como medio de bromación para la introducción del bromo en la posición alílica (véase § 58).

§ 113. Algunos representantes. La *formamida* $HCONH_2$ es un líquido cuyo punto de ebullición es de 193 °C a 10 mm Hg, el punto de fusión, de 2,5 °C y d_4^{20} 1,13. La *acetamida* CH_3CONH_2, punto de fusión, 82 °C y punto de ebullición de 222 °C, se obtiene mediante la destilación seca de las sales amoniacales de los ácidos correspondientes.

La *dimetilformamida* es un líquido cuyo punto de ebullición es de 150 °C, es miscible con el agua, el éter y el benceno. Se obtiene en la reacción de la dimetilamina y el óxido de carbono bajo presión en presencia del metilato de sodio:



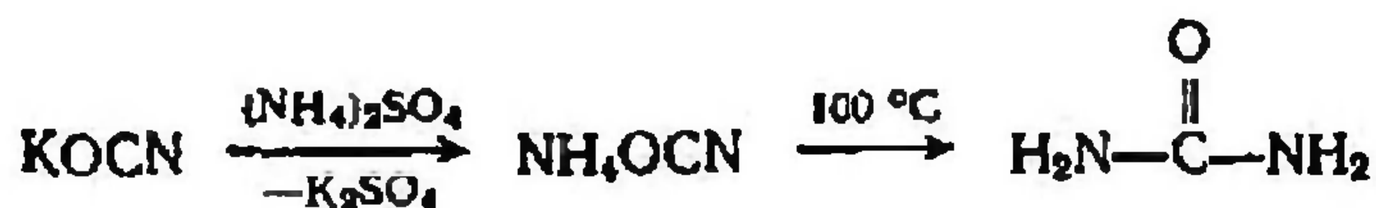
$$(CH_3)_2NH + CO \xrightarrow{CH_3ONa} H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-N(CH_3)_2$$

La formamida y la dimetilformamida se emplean como disolventes en los laboratorios y también en la producción de fibras sintéticas en la hilatura.

La dimetilformamida es un disolvente selectivo de algunos gases. Se emplea para extraer el acetileno de mezclas gaseosas (1 volumen de dimetilformamida disuelve 31 volúmenes de acetileno).

La *carbamida* (*la diamida del ácido carbónico, la urea*) es una sustancia cristalina que funde a 133 °C, se disuelve bien en el agua y con más dificultad en el alcohol, no es soluble en el éter ni en los hidrocarburos.

Por primera vez la urea fue sintetizada por Wöhler (1828) mediante el calentamiento del cianuro de potasio y el sulfato de amonio:



$$KOCN \xrightarrow[-K_2SO_4]{(NH_4)_2SO_4} NH_4OCN \xrightarrow{100\ ^\circ C} H_2N{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

La urea es un producto del metabolismo en los organismos de los mamíferos. En la descomposición de las proteínas aproximadamente un 80% de nitrógeno se desprende en forma de urea. La orina humana contiene cerca de un 2% de urea. La urea es un producto técnico importante, el cual se obtiene en la industria por los siguientes métodos.

1. Del dióxido de carbono y el amoníaco al calentarlos bajo presión:



$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{200\ ^\circ C;\ 200\ kgf/cm^2} H_2N{-}COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{} H_2N{-}CO{-}NH_2$$

2. Del fosgeno y el amoníaco:



$$Cl{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}Cl + 4NH_3 \longrightarrow H_2N{-}CO{-}NH_2 + 2NH_4Cl$$

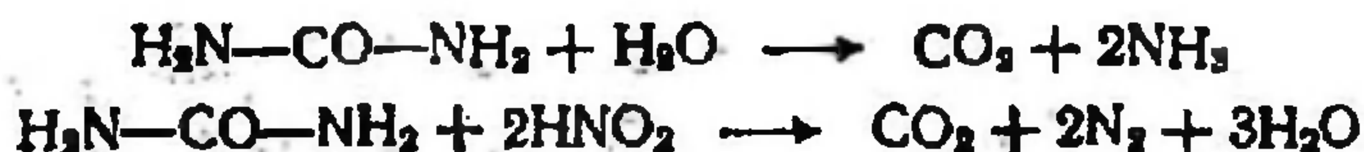
3. De la cianamida:



$$H_2N{-}CN + H_2O \longrightarrow H_2N{-}CO{-}NH_2$$

La urea posee propiedades básicas débiles, forma sales con los ácidos (1 equivalente). La sal característica es su mononitrato $(CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, que es difícil de disolver en agua. Se emplea para separar la urea de la solución.

La urea tiene las propiedades comunes de una amida, se hidroliza al calentarla tanto en el medio ácido como en el alcalino y también bajo la acción del ácido nitroso:



$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3$$
$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + 2HNO_2 \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

Al actuar los medios acilantes sobre la urea, el hidrógeno del grupo NH_2 se sustituye por un acilo y como resultado se forman los *ureidos*:



$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow H_2N{-}CO{-}NH{-}COCH_3 + CH_3COOH$$

Los ureidos de algunos ácidos se emplean como sustancias medicinales (soporíferos).

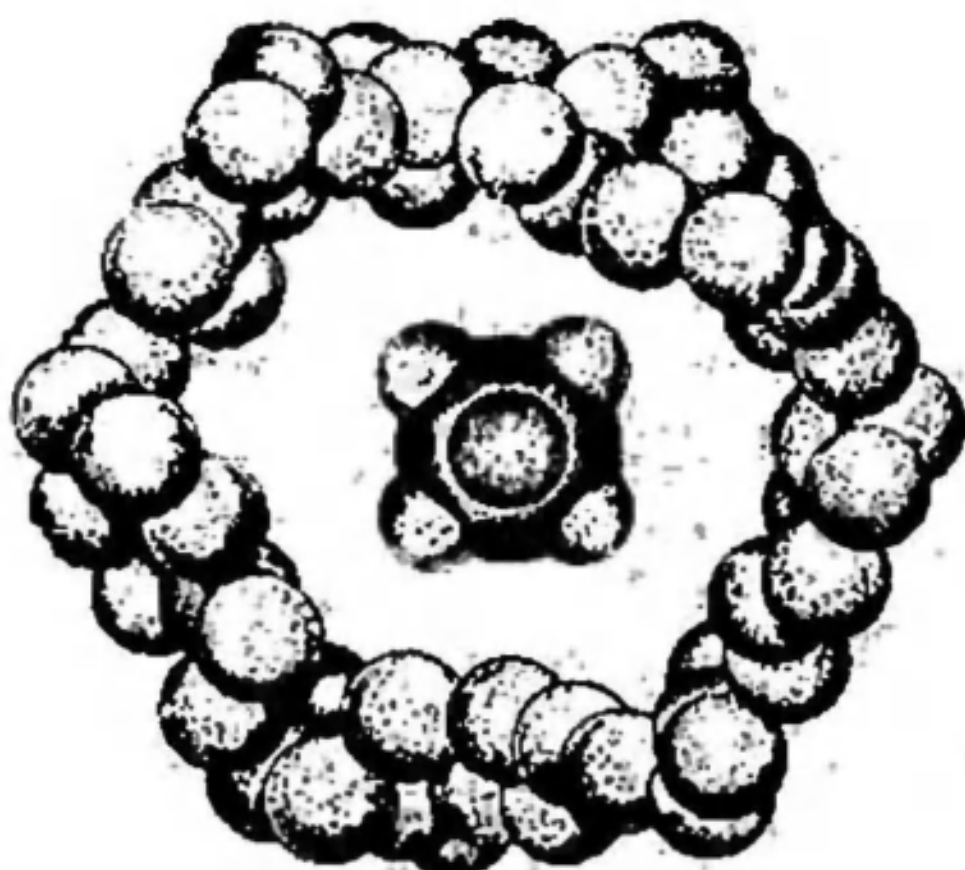
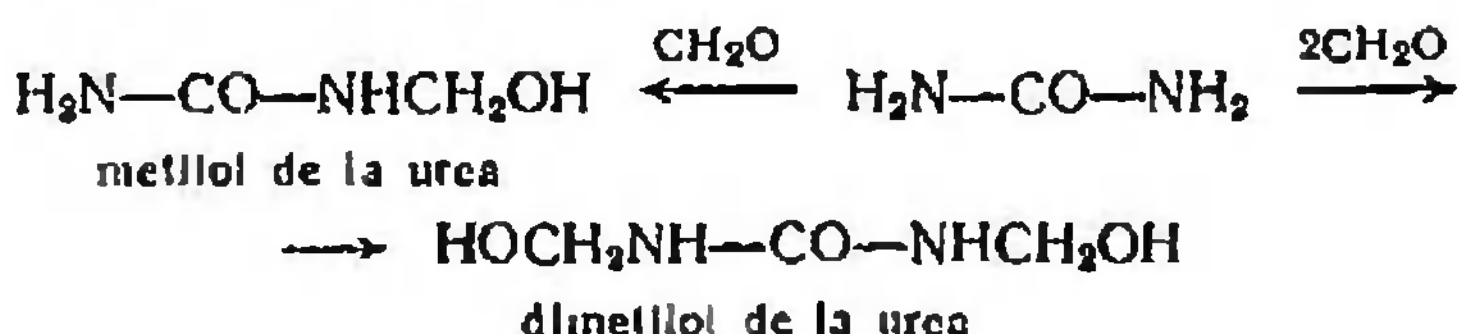


Fig. 30. Complejos de inclusión de urea.

Para la urea es característica la reacción de condensación con el formaldehído. En una solución alcalina débil se forman *mono-* y *dimetilol de la urea*:



$$H_2N{-}CO{-}NHCH_2OH \xleftarrow{CH_2O} H_2N{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow{2CH_2O}$$

metilol de la urea

$$\longrightarrow HOCH_2NH{-}CO{-}NHCH_2OH$$

dimetilol de la urea

En el medio alcalino fuerte o en ácido estos productos se deshidratan y se polimerizan en resinas de alto peso molecular, o sea, los *aminoplásticos*.

La urea se utiliza en la industria para obtener polímeros, sustancias medicinales, herbicidas, sirve de estabilizador de las sustancias explosivas y otras. En la agricultura éstos se utilizan en calidad de fertilizantes ricos en nitrógeno y como aditivo a la comida del ganado.

Complejos de inclusión (compuestos clatráticos). Los cristales de la urea mojados en alcohol metílico son capaces de absorber los compuestos orgánicos (hidrocarburos, alcoholes, alcanos halogenados, aminas y otros) sólo con cadenas normales de átomos de carbono, formando productos cristalinos estables.

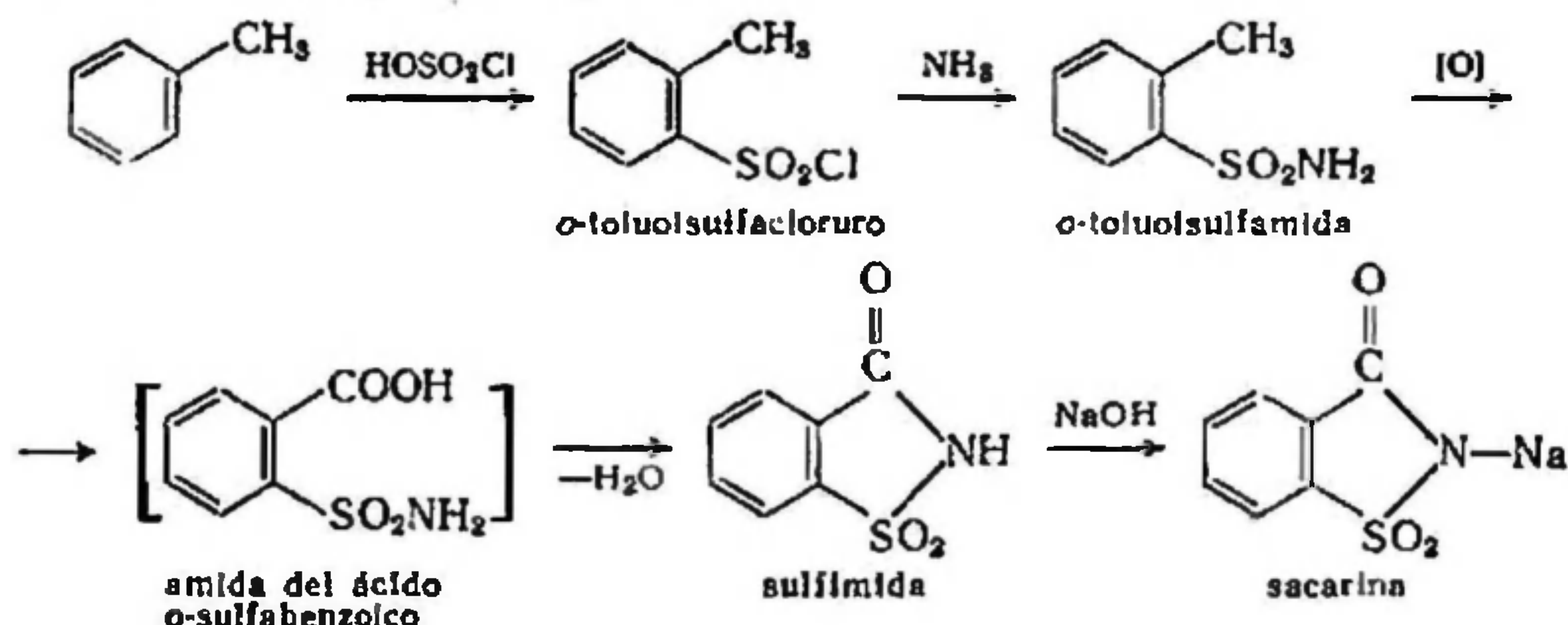
Está establecido, que las moléculas de la urea se orientan en los retículos cristalinos de forma tal, que entre ellos se formen canales hexagonales, que recuerdan los panales de miel de abeja. En estos canales pueden distribuirse moléculas de los compuestos no ramificados con número de átomos de carbono no menor que siete (fig. 30), las moléculas ramificadas no pueden pasar. Con este método pueden dividirse los compuestos normales y los que tienen isoestructura.

En los complejos de inclusión que se forman las moléculas "huéspedes" no están unidas con las moléculas "amos" por el enlace químico, sino que sólo están incluidas en el canal formado por el retículo cristalino. En la disolución de los cristales las sustancias absorbidas se liberan. Compuestos similares obtuvieron el nombre de *complejos de inclusión* o *compuestos clatráticos*.

La propiedad de la urea de dar compuestos de inclusión se utiliza en la industria de elaboración del petróleo para elevar la calidad del combustible. De la gasolina se extraen por este método los hidrocarburos normales, los

cuales disminuyen el índice de octano del combustible (causan la detonación en el combustible). Al eliminar los *n*-alcanos del combustible para motores reactivos, disminuye su temperatura de congelación, ya que los hidrocarburos con cadena ramificada se funden a una temperatura mucho más baja que los normales.

Sacarina (*imida del ácido o-sulfabenzoico*) se obtiene del tolueno por el esquema siguiente:



La imida libre del ácido *o*-sulfabenzoico es difícil de disolver en el agua, es muy soluble su sal sódica. La sacarina es más dulce que el azúcar alrededor de 500 veces. Este producto gustativo no se asimila por el organismo, sino que se elimina con la orina sin alguna alteración. La sacarina no es tóxico, se recomienda a los enfermos de diabetis en lugar del azúcar. Puede emplearse para la confección de artículos de confitería, aguas frutales y otros.

NITRILOS DE ACIDOS

§ **114. Métodos de obtención. Propiedades.** Los nitrilos (cianuros) R—C≡N, son derivados de los ácidos carboxílicos a pesar de no contener grupos acílicos. En la hidrólisis de los nitrilos el grupo —C≡N se transforman en carboxilo. De esta manera, los nitrilos se comportan como los demás derivados funcionales de los ácidos. La relación entre los nitrilos y las amidas se señaló anteriormente. Los nitrilos pueden considerarse también como derivados del ácido cianhídrico H—C≡N, en el cual el hidrógeno se encuentra sustituido por un radical hidrocarbúrico.

Los nombres de los nitrilos se derivan de los ácidos que poseen el mismo número de átomos de carbono o se nombran como alquilcianuros:



acetonitrilo
nitrilo del ácido acético
(metilcianuro)



acrilonitrilo
nitrilo del ácido acrílico
(vinilcianuro)



benzonitrilo
nitrilo del ácido benzoico
(fenilcianuro)



fenilacetonitrilo
nitrilo del ácido fenilacético
(benzilcianuro)

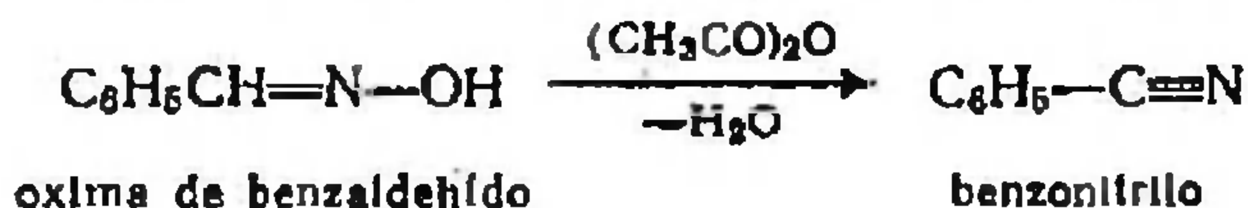
Los nitrilos pueden obtenerse por varios métodos.

1. Por la acción del cianuro de potasio sobre los derivados halogenados. Este método es interesante, porque conlleva a la prolongación de la cadena de los átomos de carbono:



$$RBr + KCN \longrightarrow RCN + KBr$$

2. Mediante el calentamiento de las amidas de ácidos (véase § 112) u oximas aldehídos con medios deshidratantes:

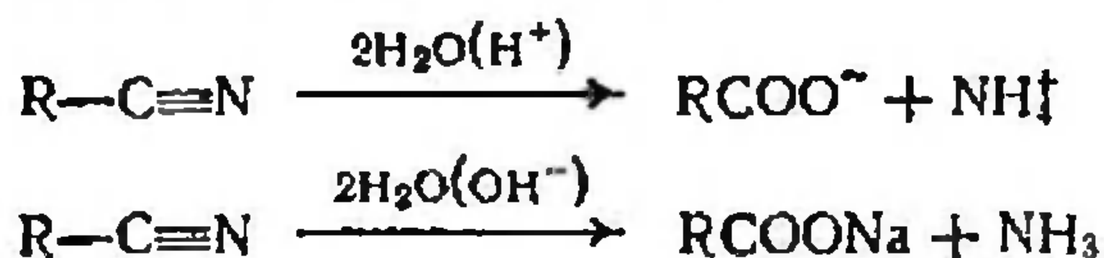


$$C_6H_5CH{=}N{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{(CH_3CO)_2O} C_6H_5{-}C{\equiv}N$$

oxima de benzaldehído — benzonitrilo

3. Los nitrilos aromáticos se obtienen al fundir las sales del ácido sulfónico con el cianuro de potasio (véase § 118).

La reacción de la hidrólisis característica a los nitrilos puede transcurrir en medios ácido y alcalino:

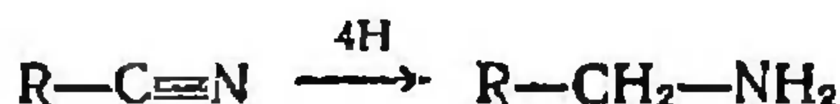


$$R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{2H_2O(H^+)} RCOO^- + NH_4^+$$

$$R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{2H_2O(OH^-)} RCOONa + NH_3$$

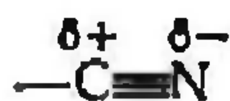
En una cuidadosa hidrólisis primeramente se forman las amidas y después, los ácidos (véase § 112).

La reducción de los nitrilos conlleva a la formación de aminas primarias. En calidad de reductor puede emplearse el sodio en alcohol, hidruro de aluminio litio o realizar una hidrogenación catalítica:



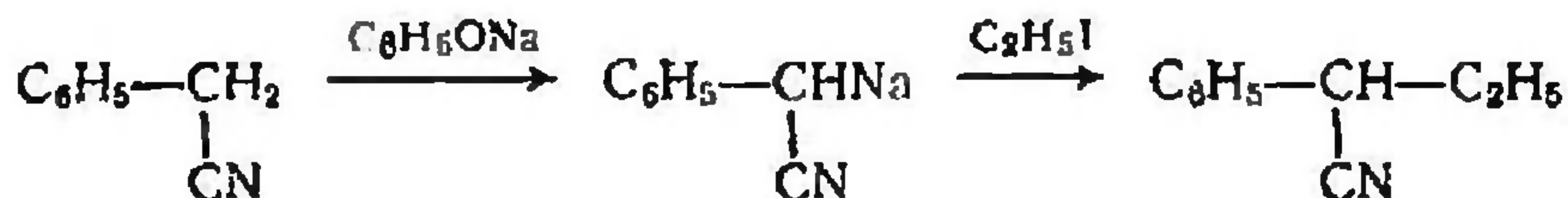
$$R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{4H} R{-}CH_2{-}NH_2$$

Los átomos de hidrógeno en el carbono α en la molécula del nitrilo son movibles, ya que el grupo $-C{\equiv}N$ es un grupo aceptor de electrones fuerte. Con relación a esto, el grupo $-C{\equiv}N$ recuerda el grupo carbonilo. La influencia similar de ambos grupos en los átomos α de hidrógeno tiene iguales causas: los grupos nitrilo y carbonilo poseen una carga positiva considerable en el átomo de carbono



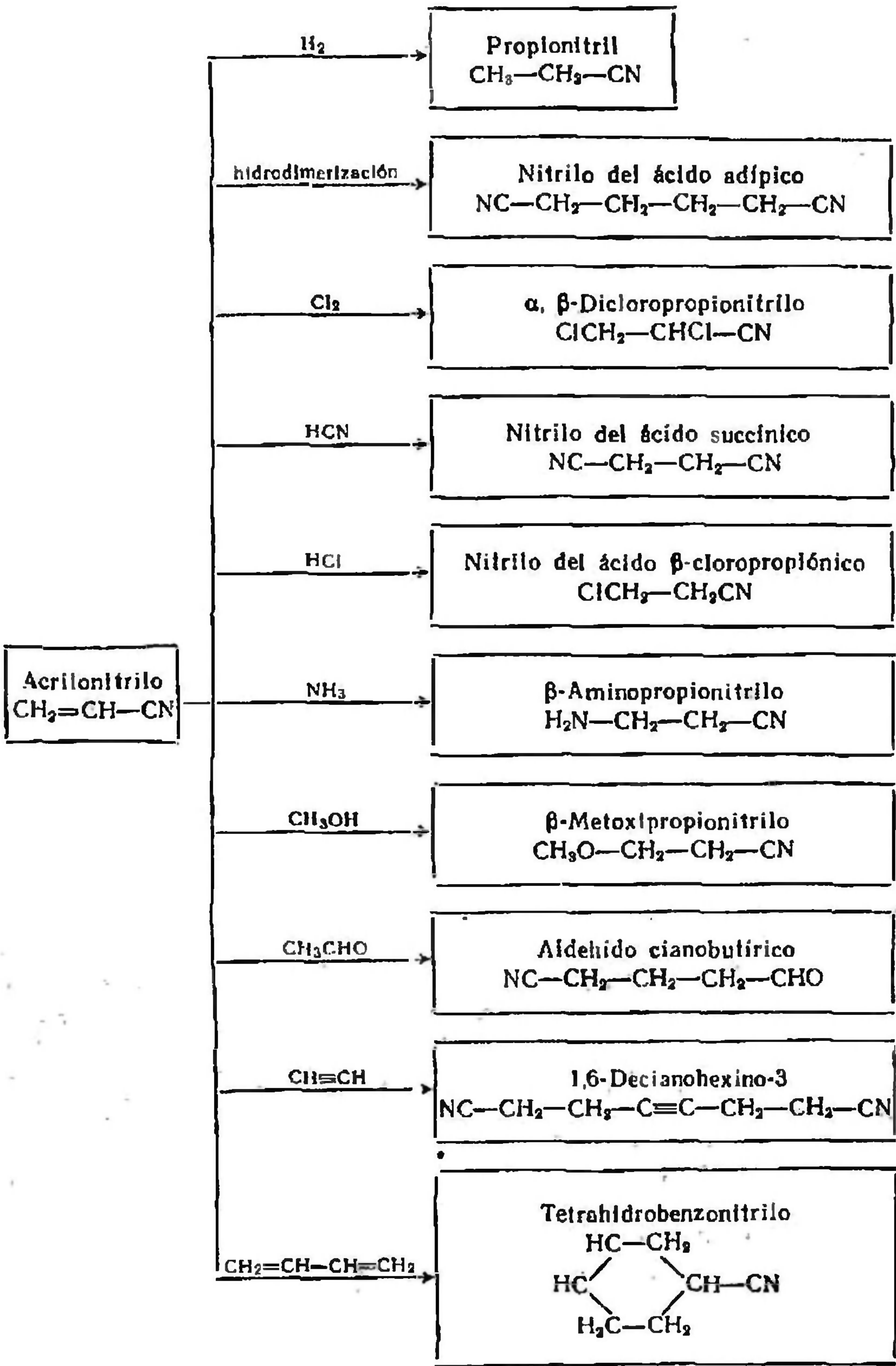
$$-\overset{\delta+}{C}{\equiv}\overset{\delta-}{N}$$

Una singular movilidad poseen los átomos de hidrógeno que se encuentran en el carbono que está unido con dos grupos nitrilos, como, por ejemplo, en el dinitrilo del ácido malónico $NC{-}CH_2{-}CN$, o con un grupo nitrilo y un radical fenilo, como, por ejemplo, en el fenilacetonitrilo $C_6H_5{-}CH_2{-}CH$. Estos compuestos forman sales sódicas y después se alquilizan:



$$\underset{\displaystyle CN}{C_6H_5{-}CH_2} \xrightarrow{C_6H_5ONa} \underset{\displaystyle CN}{C_6H_5{-}CHNa} \xrightarrow{C_2H_5I} \underset{\displaystyle CN}{C_6H_5{-}CH{-}C_2H_5}$$

Esquema 6. **Usos técnicos del acrilonitrolo**

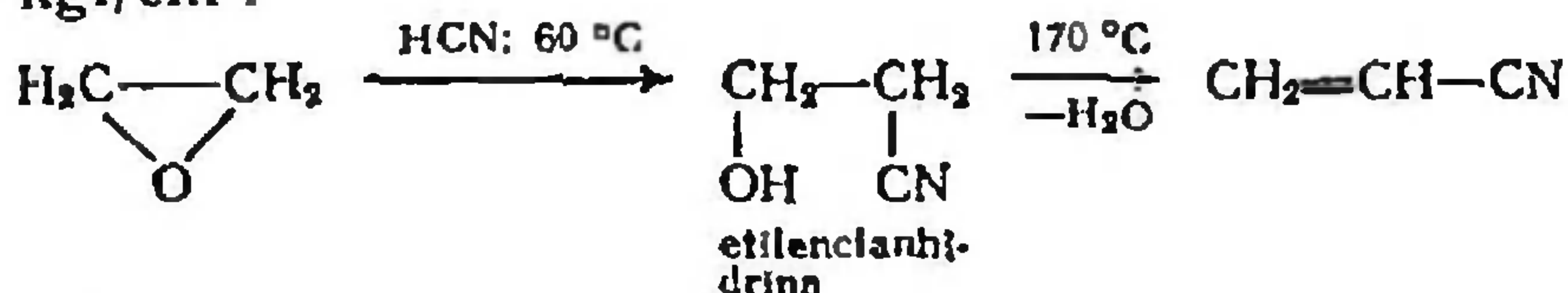


Mediante los hidrógenos α estos compuestos entran con facilidad en las reacciones de condensación con los aldehídos. Estas propiedades se emplean en diversas síntesis.

§ 115. Algunos representantes. El *acetonitrilo* es un líquido cuyo punto de ebullición es de 82 °C, es miscible con el agua en todas las proporciones. Es un buen disolvente de muchas sales inorgánicas. Se obtiene el acetonitrilo por la acción de medios deshidratantes sobre la acetamida (véase § 112). Ultimamente el acetonitrilo se emplea en la industria como disolvente, por ejemplo, para eliminar las resinas y fenoles de los hidrocarburos del petróleo. Al igual que los demás nitrilos es bastante tóxico, aunque no tan peligroso como el ácido cianhídrico libre.

El *acrilonitrilo*, es un líquido que hierve a 78 °C, es soluble en el agua. En la industria el acrilonitrilo se obtiene por varios métodos.

1. Del óxido de etileno y el ácido cianhídrico bajo una presión de 2,5 kgf/cm²:



2. Del acetileno y el ácido cianhídrico (véase § 37).
3. Amonólisis oxidante del propileno en presencia del catalizador cobalto y molibdeno:



En calidad de producto secundario (hasta el 10%) en esta reacción se forma el acetonitrilo.

El acrilonitrilo posee una gran actividad química. Con muchas sustancias (halogenuros de hidrógeno, cianuro de hidrógeno, alcoholes, aminas y amoníaco) éste entra en la *reacción de cianoetilación* por el esquema:



La aparente violación de la regla de Markóvnikov se explica por el hecho de que, bajo la influencia del grupo nitrilo, el doble enlace se polariza:



En la reacción de cianoetilación entran también sustancias que contienen un átomo movible de hidrógeno en el carbono, o sea, los aldehídos y cetonas, los nitrocompuestos y el éster malónico.

De acuerdo a las diferentes posibilidades que se dan por la reacción de cianoetilación, el acrilonitrilo se utiliza ampliamente en las síntesis en los laboratorios y en la industria (véase el esquema 6).

El acrilonitrilo se emplea también como monómero en la producción del caucho sintético y de las fibras sintéticas.

CAPITULO 13

Compuestos orgánicos del azufre

El azufre y el oxígeno siendo elementos de un mismo grupo del sistema periódico manifiestan semejanza en la formación no sólo de compuestos inorgánicos, sino también de compuestos orgánicos. Sin embargo, a diferencia del oxígeno, el azufre de los compuestos orgánicos puede revelar diferentes valencias.

Tabla 18. **Tipos de compuestos orgánicos del azufre**

Nombre	Compuestos del azufre	Análogos que contienen oxígeno
Tioles (mercaptanos)	R—SH	R—OH
Sulfuros (tioéteres)	R—S—R′	R—O—R′
Disulfuros	R—S—S—R	R—O—O—R
Tiocetonas	R—C—R′ ‖ S	R—C—R′ ‖ O
Acidos sulfénicos	R—S—OH	
Acidos sulfínicos	R—S—OH ‖ O	
Acidos sulfónicos (sulfácidos)	O ‖ R—S—OH ‖ O	
Sulfóxidos	R—S—R ‖ O	
Sulfonas	O ‖ R—S—R ‖ O	
Sales de sulfonio	$R_3\overset{+}{S}X^-$	

Los tipos de compuestos orgánicos del azufre se muestran en la tabla 18.

§ 116. Tioles. Disulfuros. Los *tioles* (tioalcoholes, mercaptanos) R—SH son derivados orgánicos monosustituidos del sulfuro de hidrógeno. Estos pueden también considerarse como análogos sulfurosos de los alcoholes. El nombre de estos compuestos se forma añadiéndoles la terminación **tiol** al nombre del hidrocarburo: por ejemplo, metantiol (metilmercaptano).

Los tioles, al igual que el sulfuro de hidrógeno, poseen un olor característico insistente más fuerte y desagradable que el del sulfuro de hidrógeno. El olor de los tioles inferiores se siente en una concentración de 1 parte en 400 millones de partes de aire. La adición al gas natural de cantidades insignificantes de isopentantiol se emplea para detectar mejor por el olor los escapes de gases en las viviendas.

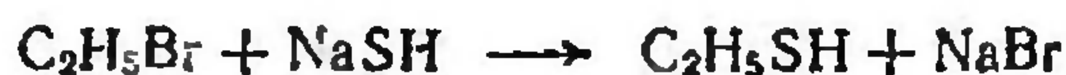
Los tioles y sus derivados se encuentran en el mundo vegetal y animal, por ejemplo, el propantiol C_3H_7SH en la cebolla recién picada; el butantiol C_4H_9SH, en las secreciones de la mofeta. El azufre entra en la composición de algunos aminoácidos de proteínas (véase § 172) y de los fermentos (véase § 177).

A diferencia de los alcoholes y del agua, los tioles y el sulfuro de hidrógeno no se asocian, ya que el azufre no forma los enlaces de hidrógeno. Por esta razón los tioles se disuelven con mucha más dificultad en el agua que los alcoholes y hierven a temperaturas mucho más bajas:

	Punto de ebullición °C		Punto de ebullición °C
H_2O	100	H_2S	—61
CH_3OH	64,7	CH_3SH	7,6
C_2H_5OH	78,3	C_2H_5SH	34,7

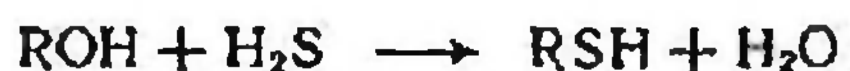
Los tioles pueden obtenerse por los siguientes métodos.

1. Por la reacción de los halogenuros de alquilo con el hidrosulfuro de sodio:



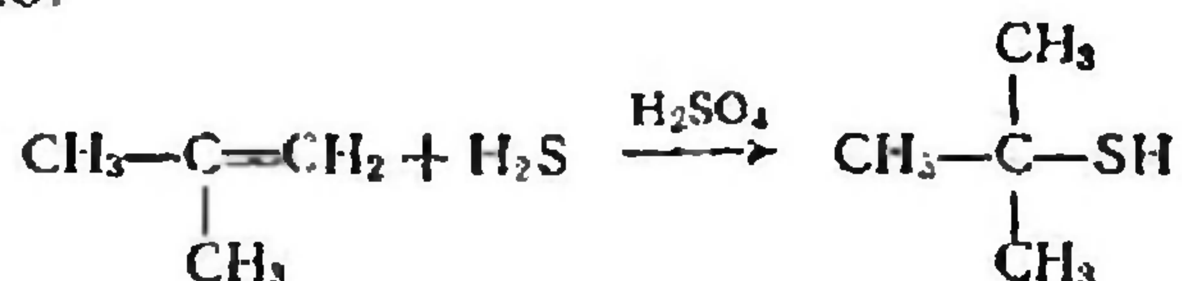
$$C_2H_5Br + NaSH \longrightarrow C_2H_5SH + NaBr$$

2. Al dejar pasar los vapores de alcoholes y del sulfuro de hidrógeno sobre un catalizador caliente (óxido de torio a 450 °C):



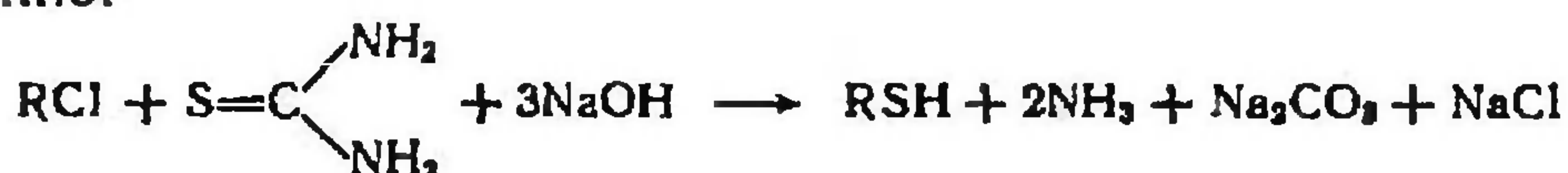
$$ROH + H_2S \longrightarrow RSH + H_2O$$

3. Al reaccionar el sulfuro de hidrógeno con los alquenos en un medio ácido:



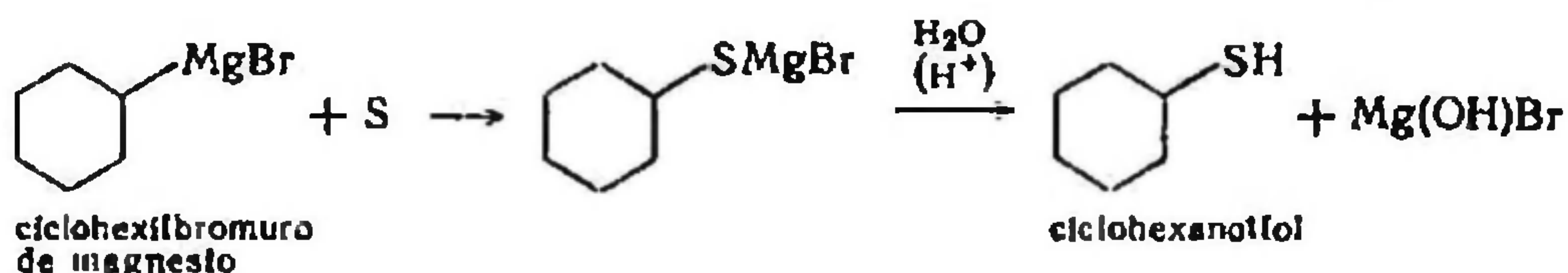
$$CH_3—C(CH_3)=CH_2 + H_2S \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—C(CH_3)_2—SH$$

4. De la tiourea y los halogenuros de alquilo en un medio alcalino:



$$RCl + S{=}C(NH_2)_2 + 3NaOH \longrightarrow RSH + 2NH_3 + Na_2CO_3 + NaCl$$

5. Haciendo obrar el azufre sobre el reactivo de Grignard:



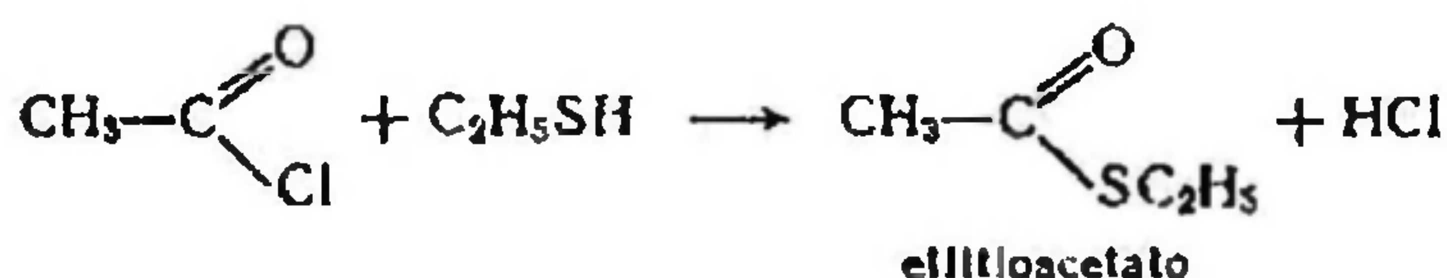
6. Los tiofenoles se obtienen de los diazocompuestos aromáticos (véase § 130).

Por las propiedades químicas, los tioles son parecidos al sulfuro de hidrógeno. Ellos poseen más acentuadas las propiedades ácidas que los alcoholes correspondientes: son solubles en las soluciones acuosas de los álcalis, formando sales nombradas *mercaptidos* o *mercapturos* R—SNa. Con los metales pesados forman mercaptidos insolubles. Son característicos los mercaptidos de mercurio:



$$2CH_3SH + HgO \longrightarrow (CH_3S)_2Hg + H_2O$$

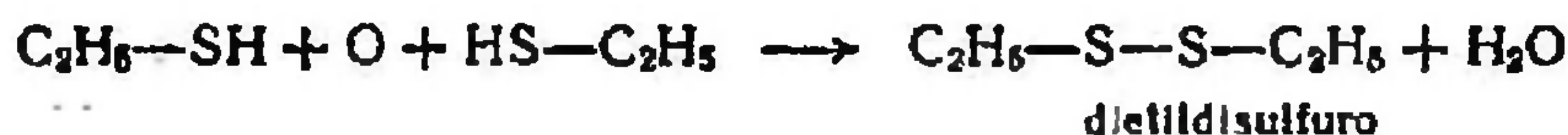
De forma análoga a los alcoholes, los tioles reaccionan con los cloruros de acilos formando tioésteres análogos a los ésteres:



$$CH_3{-}C(=O)Cl + C_2H_5SH \longrightarrow CH_3{-}C(=O)SC_2H_5 + HCl$$

etiltioacetato

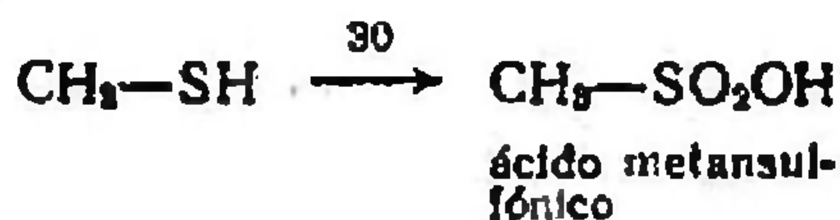
Los tioles y alcoholes se comportan de forma diferente ante la oxidación. En la oxidación de los alcoholes aumenta el grado de oxidación del carbono, y no del oxígeno. En la oxidación de los tioles, en primer lugar, se oxida el azufre. En condiciones suaves se forman *disulfuros*:



$$C_2H_5{-}SH + O + HS{-}C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5 + H_2O$$

dietildisulfuro

La oxidación enérgica con ácido nítrico conlleva a la formación de sulfácidos o, en otras palabras, los ácidos sulfónicos:

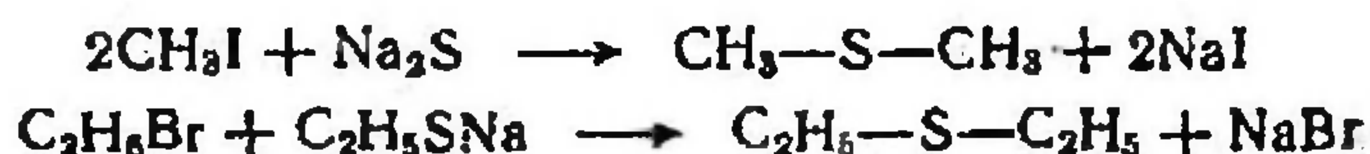


$$CH_3{-}SH \xrightarrow{3O} CH_3{-}SO_2OH$$

ácido metansulfónico

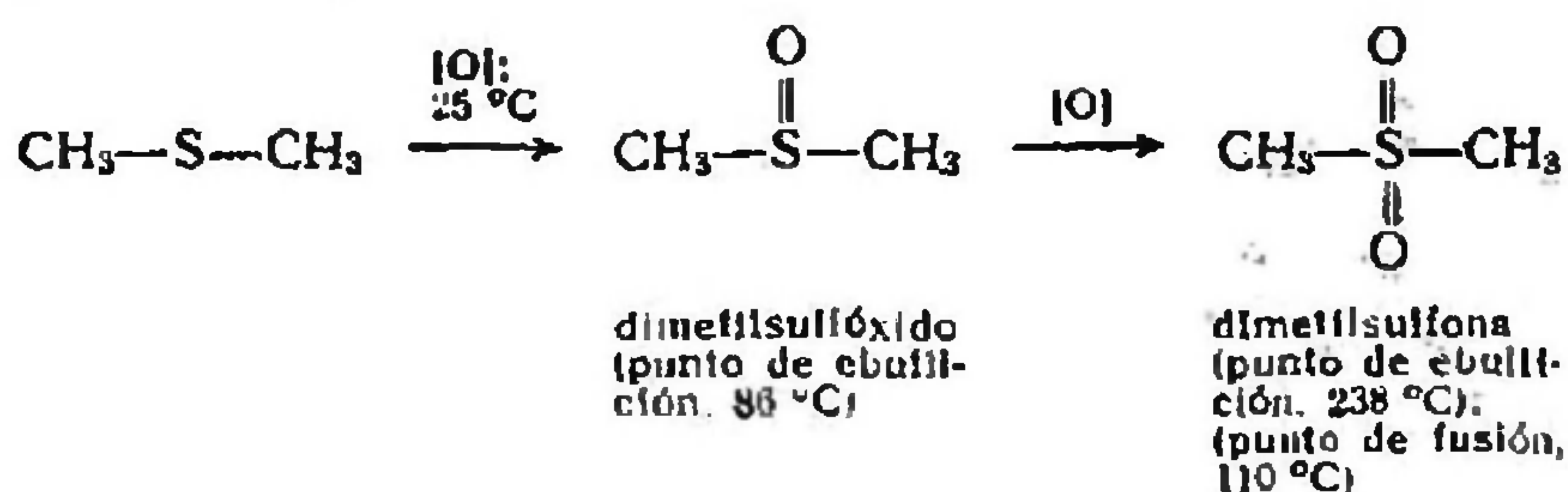
§ **117. Tioéteres. Sulfóxidos. Sulfonas.** Los *tioéteres* (sulfuros de dialquilo) R—S—R son derivados orgánicos disustituidos del sulfuro de hidrógeno. Estos pueden obtenerse por la reacción de

los halogenuros de alquilo con los sulfuros o mercaptidos de los metales alcalinos:

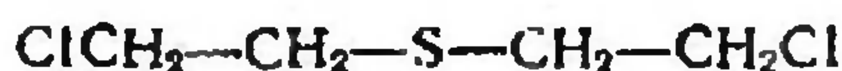

$$2CH_3I + Na_2S \longrightarrow CH_3—S—CH_3 + 2NaI$$
$$C_2H_5Br + C_2H_5SNa \longrightarrow C_2H_5—S—C_2H_5 + NaBr$$

Los tioéteres son líquidos neutrales que hierven a una temperatura más alta que los tioles correspondientes.

Ellos fácilmente se oxidan (H_2O_2, CH_3COOOH) formando *sulfóxidos* y *sulfonas*:

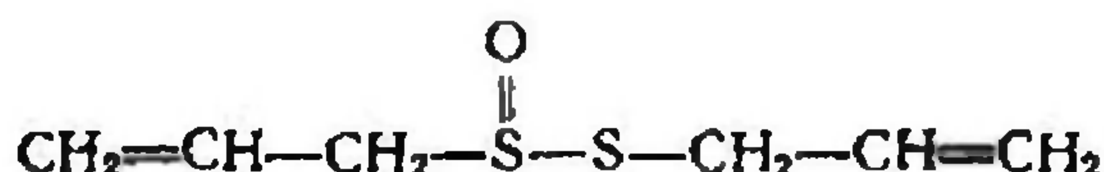


Un representante de los sulfuros de dialquilo es el β,β'-*diclorodietilsulfuro* (*iperita*)


$$ClCH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2Cl$$

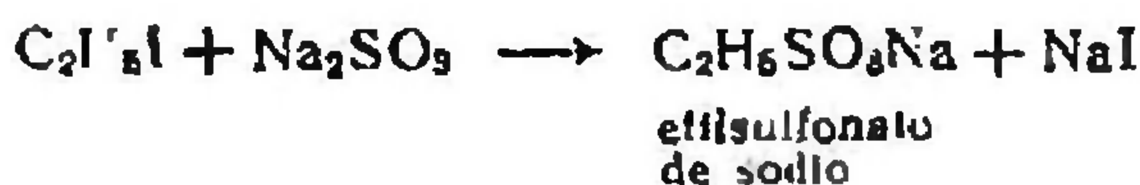
que se empleó en la primera guerra mundial como sustancia tóxica de efecto vesicante.

El *disulfuro de dialilo* $CH_2{=}CH—CH_2—S—S—CH_2—CH{=}{=}CH_2$, punto de ebullición, 117 °C (16 mm Hg). Está contenido en el ajo. De aquí es que proviene el nombre del radical alílico (del latín *allium sativum*, ajo). Del ajo se prepara el antibiótico *allicín* que es el monosulfóxido del disulfuro de dialilo:



§ 118. **Acidos sulfónicos. Sulfacloruros.** *Acidos sulfónicos* o *sulfácidos* se denominan los compuestos orgánicos que contienen en la molécula un grupo sulfo $—SO_3H$ (radical del ácido sulfúrico), unido a través del azufre con un radical hidrocarbúrico.

Como ya señalamos, los *sulfácidos alifáticos* pueden obtenerse por oxidación enérgica de los tioles, como también por la reacción de los derivados halogenados con el sulfito de sodio:


$$C_2H_5I + Na_2SO_3 \longrightarrow C_2H_5SO_3Na + NaI$$

Al tratar las sales con los ácidos minerales, de las sales pueden desprenderse sulfácidos libres.

La sulfocloración fotoquímica de los alcanos o de los cicloalcanos tiene importancia industrial:



$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl$$

Por su mecanismo ésta es una reacción en cadena de radicales libres (véase § 20).

Los *sulfocloruros* obtenidos forman sulfácidos en la hidrólisis:



$$RSO_2Cl + H_2O \longrightarrow RSO_2OH + HCl$$

Al actuar los álcalis sobre los sulfocloruros o los sulfácidos libres, se forman sales, o sea, los *sulfonatos de alquilo*:



$$RSO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow RSO_2ONa + NaCl + H_2O$$

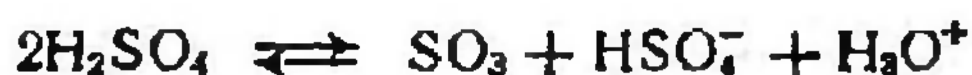


$$RSO_2OH + NaOH \longrightarrow RSO_2ONa + H_2O$$

Los sulfonatos de alquilo, como ya señalamos anteriormente (véase § 95), son buenos detergentes y tienen ventajas ante las sales sódicas de los ácidos carboxílicos.

Los *sulfácidos aromáticos* se obtienen en la sulfonación directa de los hidrocarburos aromáticos con el ácido sulfúrico. La reacción de sulfonación es una de las reacciones características de sustitución electrofílica en los compuestos aromáticos. En la sulfonación se emplea el ácido sulfúrico concentrado (d 1,84) o el óleum. Los ácidos di- y trisulfónicos se obtienen en condiciones más severas (a 300 °C, con un contenido elevado de SO_3 en el óleum).

Con relación al mecanismo de la reacción de sulfonación, no existe un criterio único. Se supone que en las condiciones de la reacción de sulfonación (ausencia del agua o contenido pequeño de ésta) las moléculas del ácido sulfúrico, al reaccionar unas con otras, forman partículas electrofílicas activas: el trióxido de azufre y el ion disulfonio:



$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + HSO_4^- + H_3O^+$$

trióxido
de azufre

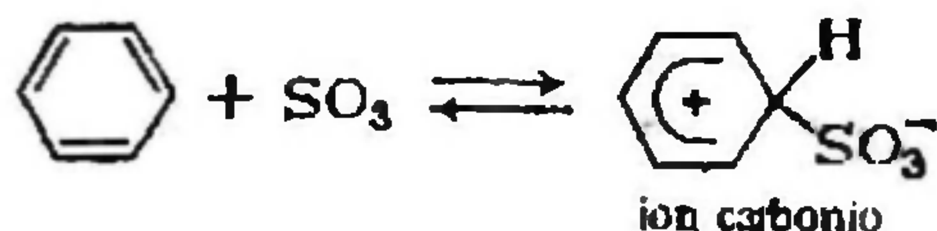


$$3H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_3^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

ion
disulfonio

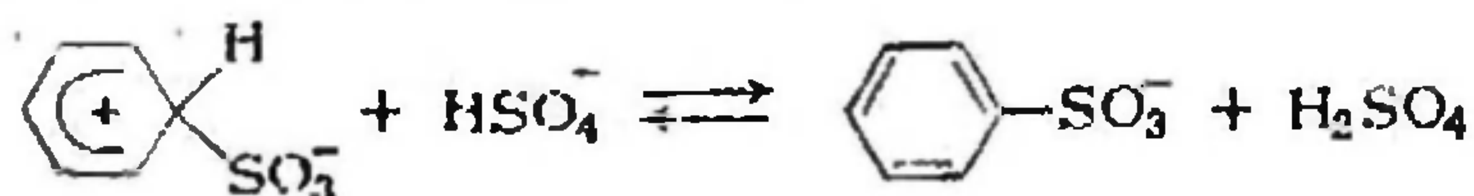
La densidad electrónica en el átomo de azufre en estas partículas está muy disminuida por la acción de los átomos de oxígeno, por eso, el átomo de azufre posee una elevada electrofilidad.

La primera etapa de la reacción de sulfonación, la que transcurre lentamente, conlleva a la formación del ion carbonio (complejo σ):



ion carbonio

La segunda etapa transcurre rápidamente:

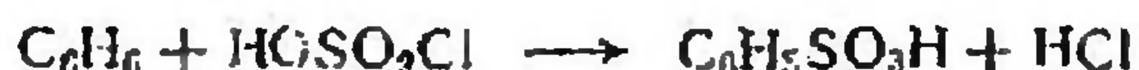




El equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda, ya que los sulfácidos en las soluciones acuosas se encuentran en estado ionizado. Son ácidos fuertes, comparables por su fuerza con los ácidos minerales. La reversibilidad de la reacción de sulfonación tiene importancia en la práctica (véase § 46).

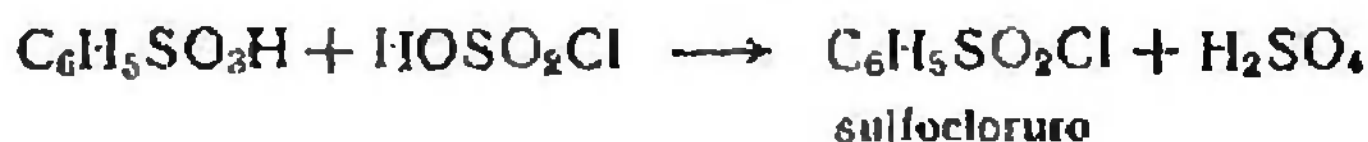
Después de finalizar la reacción, la mezcla del ácido sulfónico y el ácido sulfúrico se diluye con gran cantidad de agua (hasta disolución completa) y se neutraliza con el carbonato de calcio o bario. Los sulfatos de estos metales se precipitan y en la solución sólo quedan las sales de calcio o bario de los sulfácidos, de los cuales pueden separarse los sulfácidos libres.

En calidad de agente de sulfonación puede emplearse el ácido clorosulfónico $HOSO_2Cl$, si se utiliza en cantidades equimolares:



$$C_6H_6 + HOSO_2Cl \longrightarrow C_6H_5SO_3H + HCl$$

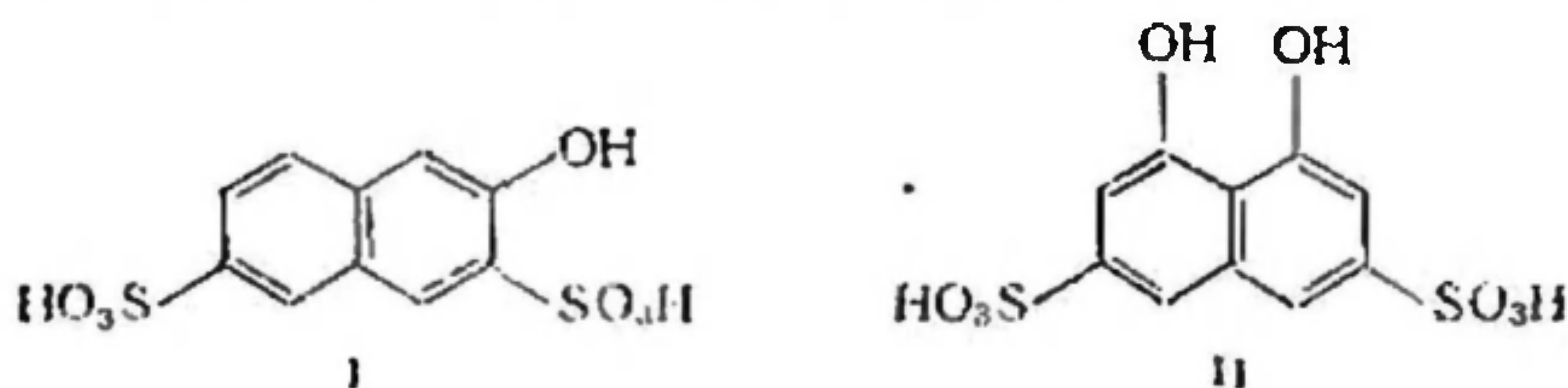
El exceso de ácido clorosulfónico reacciona con el sulfácido formado, dando lugar a los *sulfocloruros*:



$$C_6H_5SO_3H + HOSO_2Cl \longrightarrow \underset{\text{sulfocloruro}}{C_6H_5SO_2Cl} + H_2SO_4$$

Los sulfácidos aromáticos son sustancias cristalinas higroscópicas, muy solubles en el agua. Con frecuencia los grupos sulfos se introducen en la molécula del compuesto orgánico para elevar su solubilidad en el agua. Esto tiene gran importancia práctica en la producción de los colorantes.

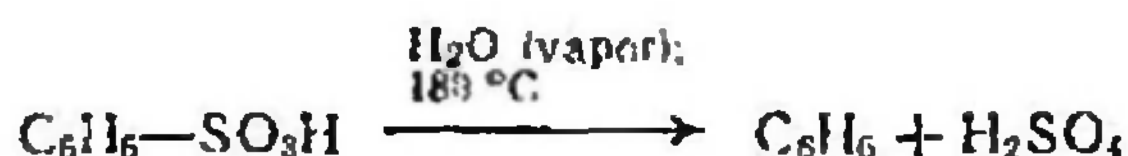
Gran utilidad en la producción de los colorantes orgánicos se encuentran los sulfácidos de los naftoles, en particular, del β-naftol. Los más importantes de ellos son el ácido 2-naftol-3,6-disulfónico (ácido R) I y el ácido disulfónico del dioxinaftaleno (II) que recibe el nombre de *ácido cromotrópico.*



Los colorantes obtenidos con la participación del ácido cromotrópico dan diferentes coloraciones al ponerse en contacto con los distintos mordientes.

El grupo sulfo se sustituye fácilmente por otros grupos, por esto los ácidos sulfónicos son importantes productos intermedios en las síntesis. Mostremos las transformaciones más importantes.

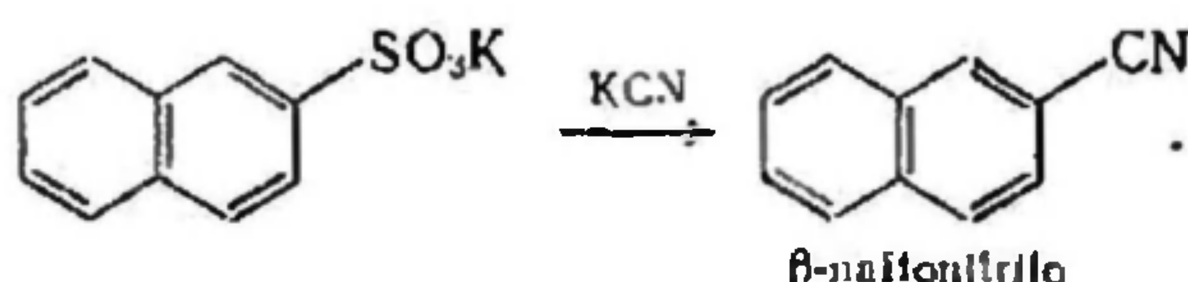
1. Los ácidos sulfónicos se hidrolizan con vapor de agua recalentado en un medio ácido, con esto se regeneran los compuestos orgánicos y se separa el ácido sulfúrico (*reacción de desulfonación*):



$$C_6H_5{-}SO_3H \xrightarrow{H_2O\ (vapor);\ 180\ °C} C_6H_6 + H_2SO_4$$

2. Al realizar la sustitución del grupo sulfo por el grupo hidroxilo se forman fenoles (reacción de fusión alcalina de las sales de los ácidos sulfónicos, § 71).

3. En la aleación de las sales de los ácidos sulfónicos con el cianuro de potasio se forman nitrilos:

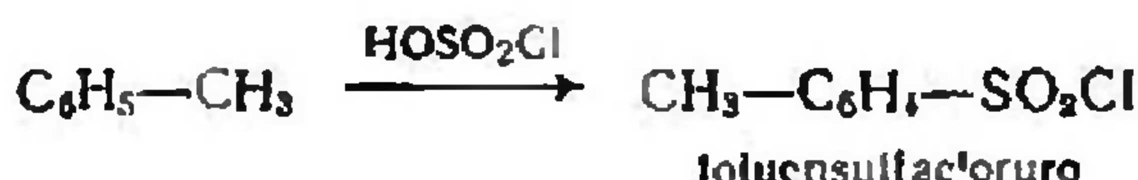


4. Al tratar las sales de los ácidos sulfónicos con pentacloruro de fósforo se forman sulfacloruros:



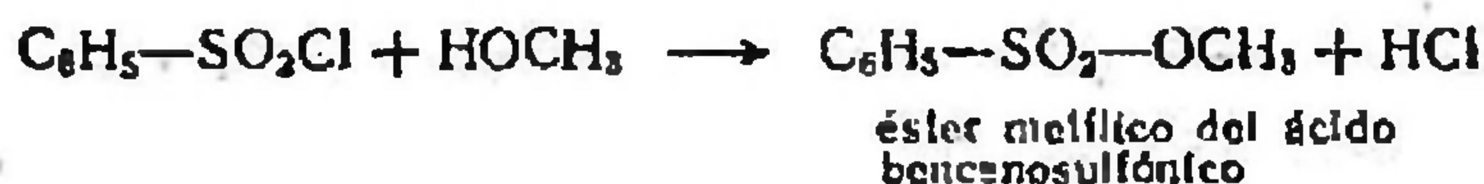
$$C_6H_5SO_2ONa + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5{-}SO_2Cl + POCl_3 + NaCl$$

Los *sulfacloruros de los ácidos aromáticos* pueden obtenerse por la sulfocloración directa de los hidrocarburos aromáticos con el ácido clorosulfónico (en exceso):

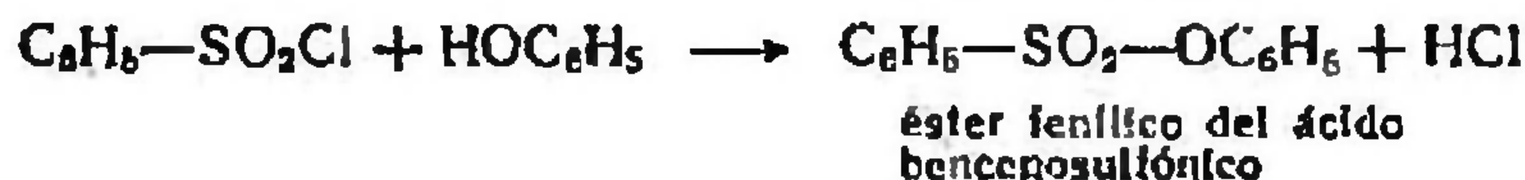


$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{HOSO_2Cl} \underset{\text{toluensulfacloruro}}{CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2Cl}$$

Estas son sustancias muy activas. Así, por ejemplo, reaccionan fácilmente con los alcoholes y fenoles, formando ésteres de los ácidos sulfónicos, que son buenos medios de alquilación:

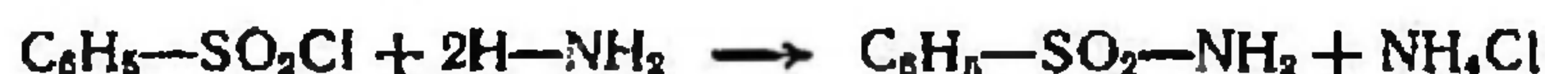


$$C_6H_5{-}SO_2Cl + HOCH_3 \longrightarrow \underset{\text{éster metílico del ácido bencenosulfónico}}{C_6H_5{-}SO_2{-}OCH_3} + HCl$$



$$C_6H_5{-}SO_2Cl + HOC_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{éster fenílico del ácido bencenosulfónico}}{C_6H_5{-}SO_2{-}OC_6H_5} + HCl$$

Con el amoníaco ellos forman fácilmente amidas de ácidos sulfónicos, o sea, *sulfamidas*:



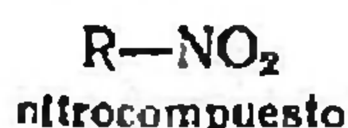
$$C_6H_5{-}SO_2Cl + 2H{-}NH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}SO_2{-}NH_2 + NH_4Cl$$

Muchos derivados de las sulfamidas son medios desinfectantes y medicinales (véase § 127).

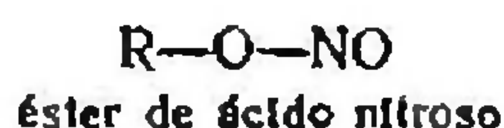
CAPITULO 14

Nitrocompuestos

Llámanse *nitrocompuestos* a las sustancias orgánicas que contienen en calidad de grupo funcional un grupo nitro NO_2. El átomo de nitrógeno del grupo nitro está directamente enlazado con el carbono a diferencia de los ésteres de ácido nitroso, que contienen un grupo funcional ONO, donde el enlace se realiza a través del oxígeno. Los ésteres del ácido nitroso son isómeros de los nitrocompuestos:



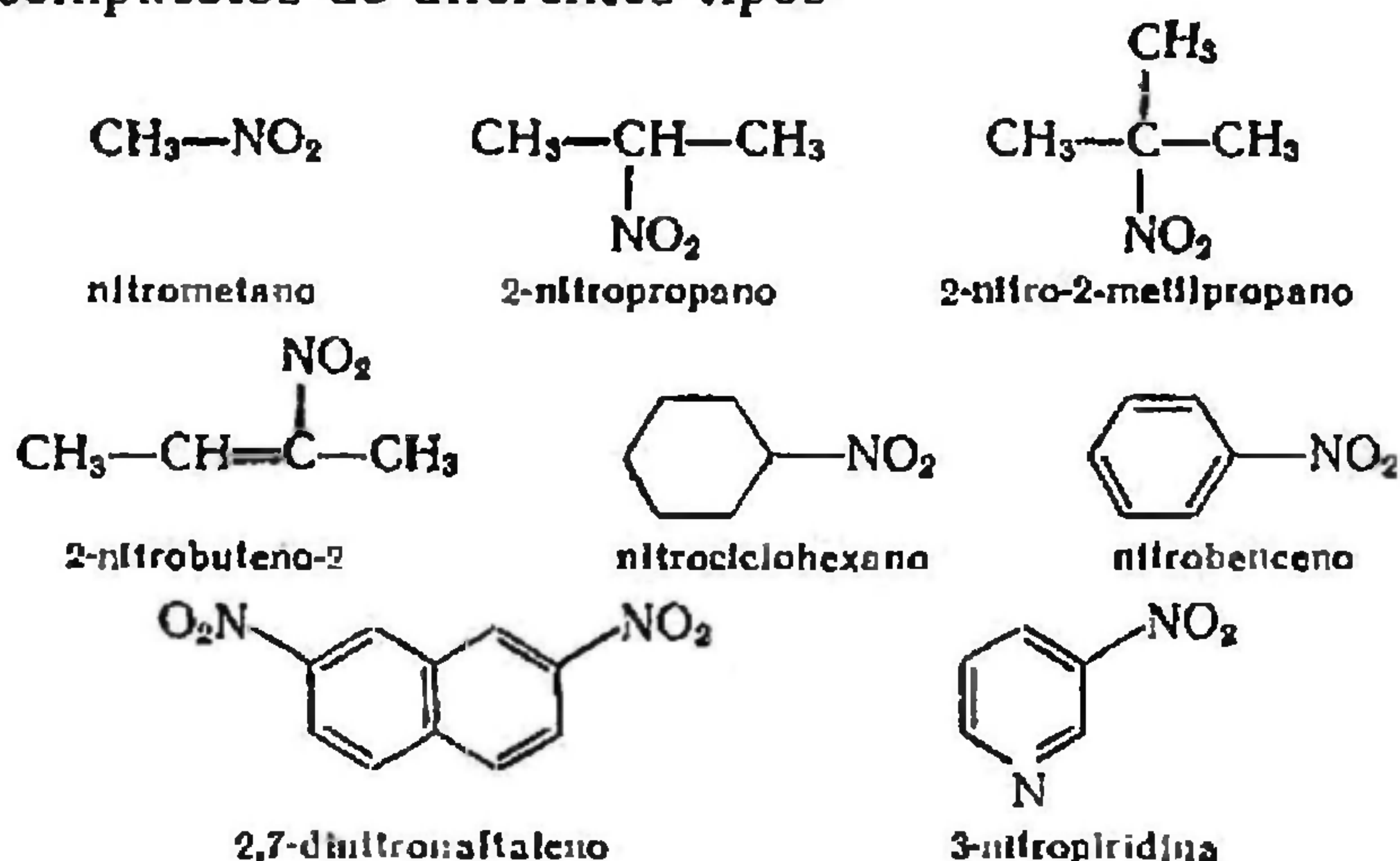
nitrocompuesto



éster de ácido nitroso

§ 119. Isomería. Nomenclatura. Estructura. Dependiendo de la naturaleza del radical orgánico, con el cual se encuentra unido el grupo nitro, se diferencian los nitrocompuestos alifáticos (saturados y no saturados), alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos. Por el carácter del átomo de carbono que se encuentra enlazado con el grupo nitro, los nitrocompuestos se subdividen en *primarios, secundarios* y *terciarios* (por analogía a los alcoholes derivados halogenados. En la composición de las moléculas pueden entrar uno o varios grupos nitro. En los nombres de los nitrocompuestos se emplea el prefijo **nitro**, situándolo delante del nombre del radical orgánico.

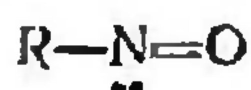
A continuación vienen dados unas fórmulas y denominaciones de nitrocompuestos de diferentes tipos·



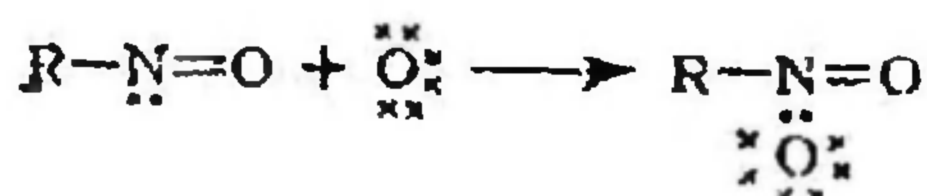
Estructura. La configuración electrónica del átomo de nitrógeno se expresa por el esquema $1s^2 2s^2 2p^3$, o sea, el átomo de nitrógeno tiene en la capa exterior cinco electrones de valencia. El ácido nítrico cuyas derivados orgánicos son los nitrocompuestos, pertenece en la Química inorgánica a los compuestos del nitrógeno pentavalente. Partiendo de esto fuera necesario atribuirle al grupo nitro la estructura $-N\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow\!\!\!\!\searrow O\end{smallmatrix}$. Es evidente, que al cambiar en esta fórmula cada enlace del carbono por un par de electrones, obtenemos alrededor del nitrógeno un agrupamiento *decaelectrónico*, lo que contradice la ley de octeto.[1])

Pudiéramos representar también otra estructura electrónica del grupo nitro, sin violar la regla del octeto.

Para esto observemos primeramente la estructura de los *nitrosocompuestos*, en los cuales el nitrógeno se encuentra en estado trivalente y tiene una pareja electrónica libre:



Mediante la pareja electrónica libre el nitrógeno del grupo —NO es capaz de adicionar diferentes átomos y grupos. Si se adiciona el oxígeno, los compuestos nitrosos se transforman en nitrocompuestos:



La adición del oxígeno se produjo aquí, podríamos decir, "por cuenta ajena", ya que la pareja electrónica enlazable pertenecía al átomo de nitrógeno. Como resultado se formaron octetos electrónicos estables en todos los átomos que entran en la composición del grupo nitro. El átomo de nitrógeno que entrega su pareja electrónica libre para la formación del enlace con el oxígeno, como si "perdiera" el electrón (la pareja electrónica libre que perteneció anteriormente al nitrógeno, ahora estaba compartida entre el nitrógeno y el oxígeno), mientras que el oxígeno obtuvo un electrón (un electrón de la pareja que es poseído conjuntamente por el oxígeno y el nitrógeno). Como resultado el nitrógeno adquirió una carga positiva igual a la carga del electrón, y el oxígeno, la correspondiente carga negativa. Además del ordinario enlace covalente con la ayuda de la pareja electrónica (¡sólo que el origen de esta pareja no es ordinario!) el nitrógeno y el oxígeno están

---

[1]) La posibilidad de "ampliar el octeto" es admisible para los elementos de los períodos tercero y superiores del sistema periódico (fósforo, arsénico, azufre y otros), pero para los elementos del segundo período, en el que está presente el nitrógeno, no hay ningún tipo de fundamento para semejante admisión.

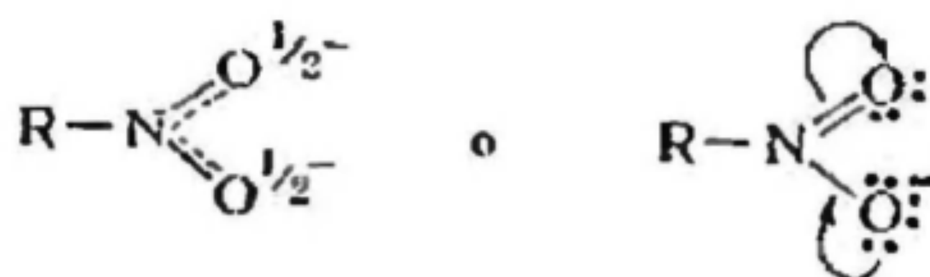
unidos también por la atracción electrónica de las cargas contrarias.

Este enlace está muy difundido para los compuestos del nitrógeno, lleva el nombre de *coordinación* o *semipolar*, *donador-aceptor*. El átomo que cede sus electrones para formar tales enlaces se denomina *donador* (se carga positivamente); al átomo que recibe electrones para completar su octeto y se carga negativamente se nombra *aceptor*. Para designar este tipo de enlace en los nitrocompuestos, se emplean diferentes métodos:

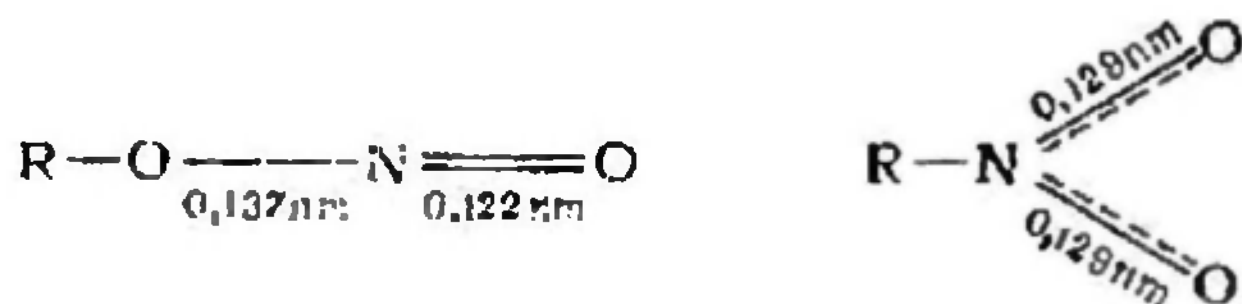


En el primer caso se indica la carga que surge en los átomos, en el segundo, la dirección de la transmisión de los electrones.

Las fórmulas antes expuestas, que responden a la regla del octeto, sin embargo, tampoco expresan con completa exactitud la estructura verdadera del grupo nitro. En él se revela la *mesomeria*: los enlaces tienen un carácter intermedio, la distribución de la densidad electrónica se equilibra. Por eso la estructura del grupo nitro con más exactitud se transmite con las siguientes fórmulas:



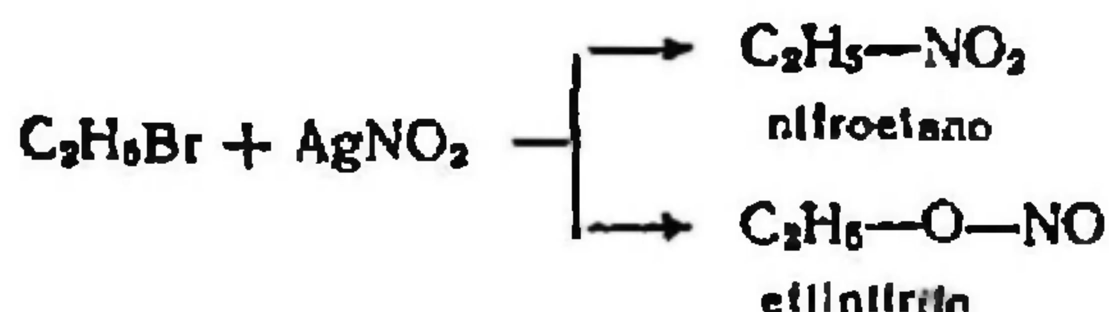
La estructura mesómera del grupo nitro se confirma de un modo evidente con las determinaciones roentgenográficas ambos enlaces N—O tienen igual longitud, que es la intermedia entre las longitudes del enlace simple N—O y el doble N=O:



Por su estructura el grupo nitro se asemeja al anión carboxilato estudiado anteriormente (véase pág. 258), para el cual es característica la mesomería análoga.

§ 120. Métodos de obtención. 1. Los nitrocompuestos pueden ser obtenidos como resultado de la reacción de intercambio entre los derivados halogenados y el nitrito de plata. En calidad de

productos secundarios siempre se forman ésteres isómeros del ácido nitroso:



$$C_2H_5Br + AgNO_2 \longrightarrow \begin{cases} C_2H_5{-}NO_2 \text{ nitroetano} \\ C_2H_5{-}O{-}NO \text{ etilnitrito} \end{cases}$$

2. El método principal de obtener los nitrocompuestos es la *reacción de nitración*, o sea, la sustitución del hidrógeno por el grupo nitro:



$$R{-}H \longrightarrow R{-}NO_2$$

Para efectuar la nitración se emplean diferentes agentes nitrantes: la mezcla del ácido nítrico con el sulfúrico (mezcla nitrante), sales del ácido nítrico mezcladas con el ácido sulfúrico, óxidos de nitrógeno y otros.

A la nitración pueden someterse los muy variados compuestos orgánicos; los hidrocarburos de las series parafínica, cicloparafínica y aromática, los heterociclos, como también muchas sustancias (en particular, de la serie aromática) que ya contienen en la molécula otros sustituyentes. La amplia utilización de la reacción de nitración y también la importancia de sus productos resultantes, hacen que la nitración sea una de las transformaciones más importantes en la Química orgánica.

La nitración de las parafinas y cicloparafinas se verifica con el ácido nítrico diluido (*reacción de Konoválov*, pag. 66), o por los óxidos de nitrógeno durante calentamiento en la fase líquida o de vapor. Esta reacción transcurre según el mecanismo radical. De acuerdo a las ideas de A. I. Titov, en la etapa inicial surge un radical alquílico debido al desprendimiento del átomo de hidrógeno con el dióxido de nitrógeno, por el oxígeno u otros iniciadores:



$$R{-}H + \cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2$$

El radical que se forma reacciona con la segunda molécula del dióxido de nitrógeno:



$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow R{-}NO_2$$

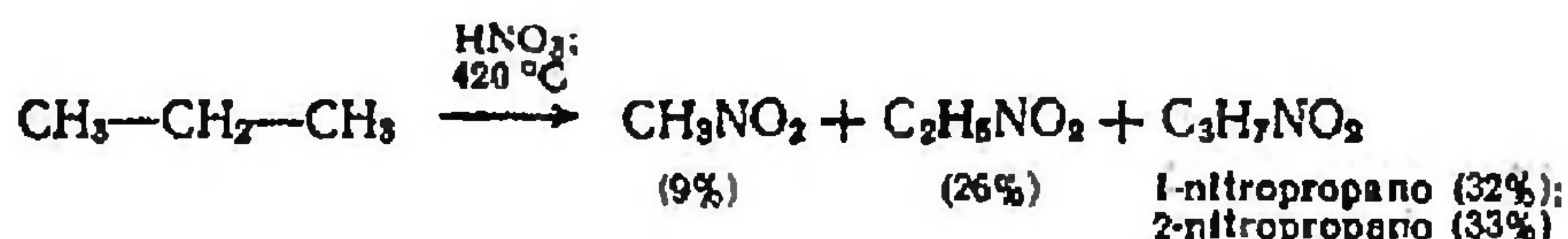
Otros autores consideran, que en el proceso de la nitración de las parafinas y cicloparafinas participan radicales que se forman mediante la descomposición del ácido nítrico:



$$HO{-}NO_2 \xrightarrow{t} HO\cdot + \cdot NO_2$$

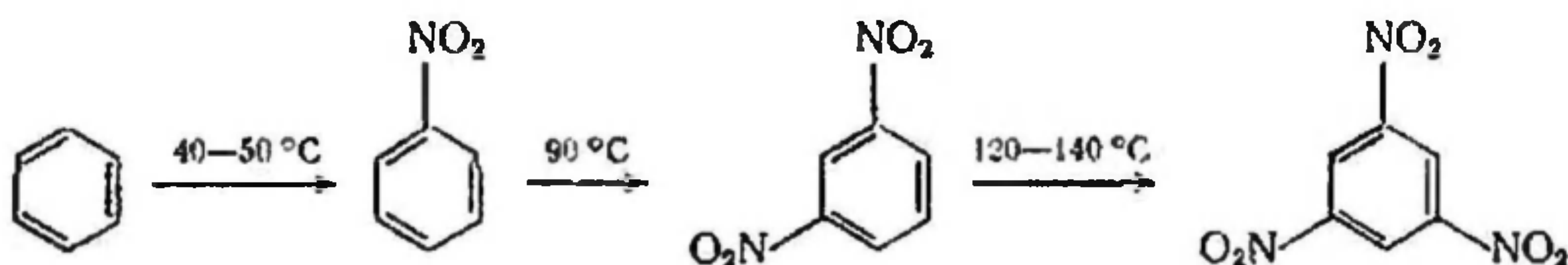
El proceso de nitración siempre va acompañado de una destrucción parcial de la sustancia orgánica tomada: de oxidación, ruptura de los enlaces carbono-carbono. Así, por ejemplo, en la nitración del propano sólo alrededor del 40% se transforma en un

nitrocompuesto. La mezcla de nitrocompuestos que se forman, tiene la siguiente composición:



Por un mecanismo completamente diferente transcurre la sustitución del hidrógeno del *núcleo aromático* por el grupo nitro. Es la reacción de sustitución electrofílica, su mecanismo se estudió detalladamente en la pag. 128. En este caso la nitración se efectúa con una mezcla nitrante a temperatura ambiente o un poco más elevada.

En el núcleo bencénico pueden introducirse directamente no más de tres grupos nitros, además, la introducción de cada grupo siguiente se realiza en condiciones mucho más severas. El grupo nitro por ser un sustituyente de segundo género, disminuye la capacidad del núcleo aromático de entrar en las reacciones de sustitución electrofílica. Esto puede ilustrarse en el ejemplo de la nitración del benceno:



Para obtener los di- y trinitricompuestos se exige no sólo una alta temperatura, sino también el empleo del ácido nítrico más concentrado (ácido nítrico humeante), y también del oleum en lugar del ácido sulfúrico.

A la nitración pueden someterse no sólo diferentes hidrocarburos aromáticos (incluyendo los polinucleares), sino también los compuestos que ya tienen en el núcleo otros grupos: los halógenos, hidróxilos, grupos sulfos, grupos aminos y otros. Los compuestos a obtener tienen gran importancia como semiproductos en la síntesis de los colorantes, preparados farmacéuticos y otros.

§ 121. Propiedades físicas y químicas. Las *propiedades físicas* de los nitrocompuestos están unidas a las particularidades de la estructura del grupo nitro. El enlace semipolar crea un momento dipolar considerable. Esto se ve claramente al comparar los momentos dipolares de diferentes derivados del benceno de estructura C_6H_5—X. Con particular evidencia se demuestra el gran aumento del momento dipolar al pasar de los compuestos

nitrosos (el doble enlace común N=O) a los nitrocompuestos (el enlace semipolar $N^+—O^-$):

	D		D
C_6H_5I	1,30	C_6H_5NO	3,14
C_6H_5OH	1,45	$C_6H_5NO_2$	4,01

El momento dipolar grande de los nitrocompuestos confirma la estructura electrónica que se les atribuye.

Los compuestos con moléculas muy polares se diferencian de los no polares también por otras propiedades físicas. Las cargas opuestas de las moléculas polares se atraen, estas moléculas son más difícil de desprender unas de otras que las no polares. Por esto las sustancias polares tienen temperaturas de fusión y ebullición elevadas. Esto se puede apreciar al comparar la temperatura de ebullición del nitroetano con las temperaturas de ebullición de otros derivados del etano (en °C):

C_2H_5Br	38
C_2H_5OH	78
$C_2H_5NO_2$	114

Las propiedades físicas de algunos nitrocompuestos están expuestas en la tabla 19. Una gran parte de los nitrocompuestos son líquidos que tienen bastante altas temperaturas de ebullición. Los di- y polinitrocompuestos son casi incoloros, pero habitualmente contienen impurezas que les dan una coloración amarilla. La densidad de los primeros representantes de la serie homóloga es mayor que unidad, a medida de que crece el radical hidrocarbúrico, ésta disminuye.

Tabla 19. **Propiedades físicas de los nitrocompuestos**

Nombre	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa, d_4^{20}	Momento dipolar, D	Solubilidad en el agua a 20° C, g/100 ml
Nitrometano	−28,6	101	1,138	3,17	9,5
Nitroetano	−89,5	114	1,051	3,19	4,5
Nitropropano	−104	131	1,001	3,57	1,4
Nitrobenceno	+5,8	211	1,223	4,01	0,2
α-Nitronaftaleno	57,8	304	—	3,98	Prácticamente insoluble

Al crecer el radical hidrocarbúrico desciende la solubilidad en el agua, como siempre se observa en las series homólogas. Los nitrocompuestos son miscibles con todos los disolventes orgánicos en todas proporciones y son buenos disolventes para muchas sustancias orgánicas.

Propiedades químicas. Reducción. Los nitrocompuestos en su comportamiento químico manifiestan una determinada similitud con el ácido nítrico. Esta similitud se revela en las reacciones redox. La propiedad más característica del ácido nítrico, que la diferencia de la mayoría de los demás ácidos, es su acción oxidante. Esta propiedad es bien conocida de la Química inorgánica, en que el ácido nítrico se considera como un oxidante fuerte. Revelando su acción oxidante el ácido nítrico mismo se reduce en estas reacciones. En dependencia de los reductores que se emplean y las condiciones de la reacción, de los nitrocompuestos, pueden obtenerse diferentes sustancias. Los productos resultantes y más importantes son las aminas:



$$R—NO_2 + 6H \longrightarrow R—NH_2 + 2H_2O$$

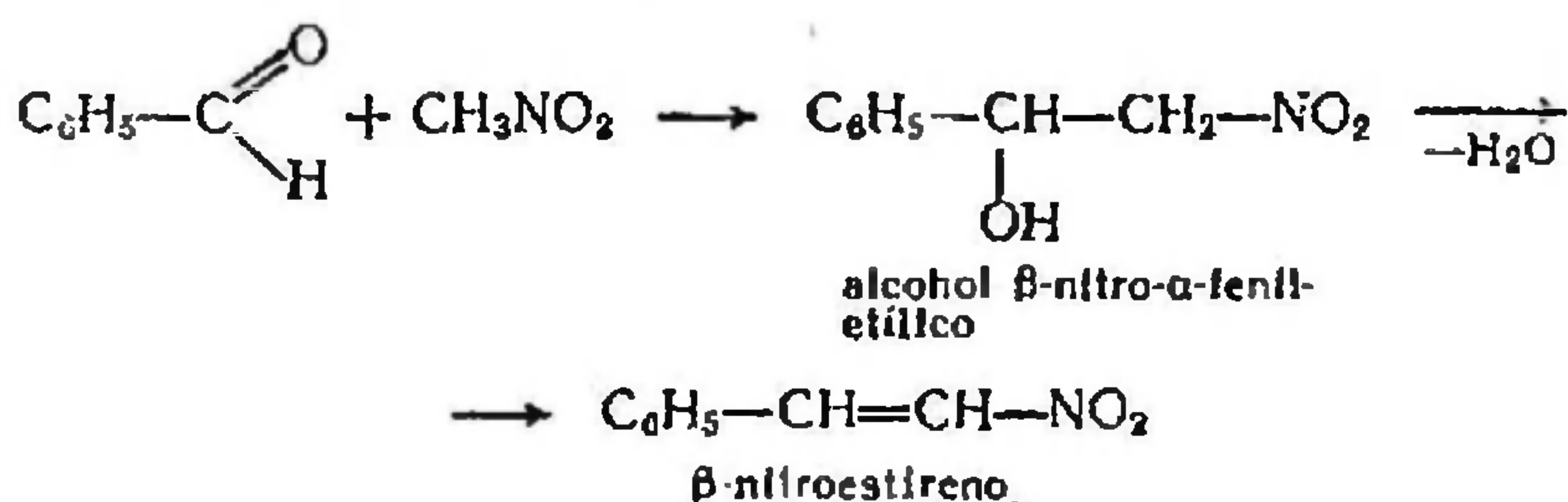
Esta reacción es completamente similar a la reducción electroquímica del ácido nítrico hasta la hidroxilamina:



$$HO—NO_2 + 6H \longrightarrow HO—NH_2 + 2H_2O$$

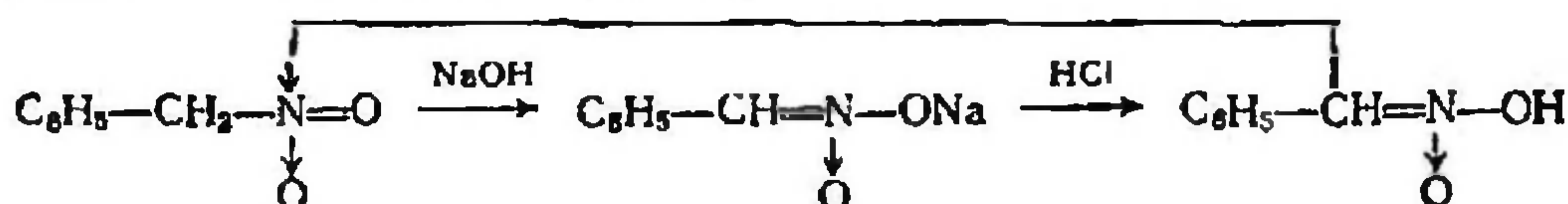
Propiedades electronoaceptoras del grupo nitro. Reacción de condensación. La carga positiva fuerte en el átomo de nitrógeno nos hace recordar el grupo carbonilo con su carga positiva en el átomo de carbono. Recordemos que el grupo carbonilo atrayendo los electrones, aumenta la movilidad de los hidrógenos del átomo de carbono contiguo, o sea, el poder de éstos de separarse en forma de protones (véase § 84). De la misma manera actúan sobre los átomos α de hidrógeno el grupo nitro.

La movilidad de los átomos α de hidrógeno se manifiesta en la capacidad de los nitrocompuestos *primarios* y *secundarios* de jugar el papel de componentes de metilación en las reacciones de condensación con los compuestos carbonílicos. Estas condensaciones se realizan por el tipo aldólico-crotónico:



Acción de los alcoholes. Tautomería de los nitrocompuestos. La movilidad de los átomos α de hidrógeno de los nitrocompuestos primarios y secundarios se revela en su capacidad de reaccionar con los alcoholes. Consideremos esta reacción en el ejemplo del fenilnitrometano $C_6H_5CH_2NO_2$. Esta sustancia representa de por sí un líquido cuya temperatura de ebullición es 226 °C, insoluble en el agua. Sin embargo, en las soluciones acuosas de los álcalis el fenilnitrometano disuelve formando una sal, en la

cual el radical orgánico juega el papel de anión. Al actuar cuidadosamente un ácido sobre esta sal, el fenilnitrometano se separa en forma de sustancia sólida que es la forma *aci* del nitrometano (punto de fusión, 84 °C). Poco a poco esta forma se transforma en el común fenilnitrometano líquido:

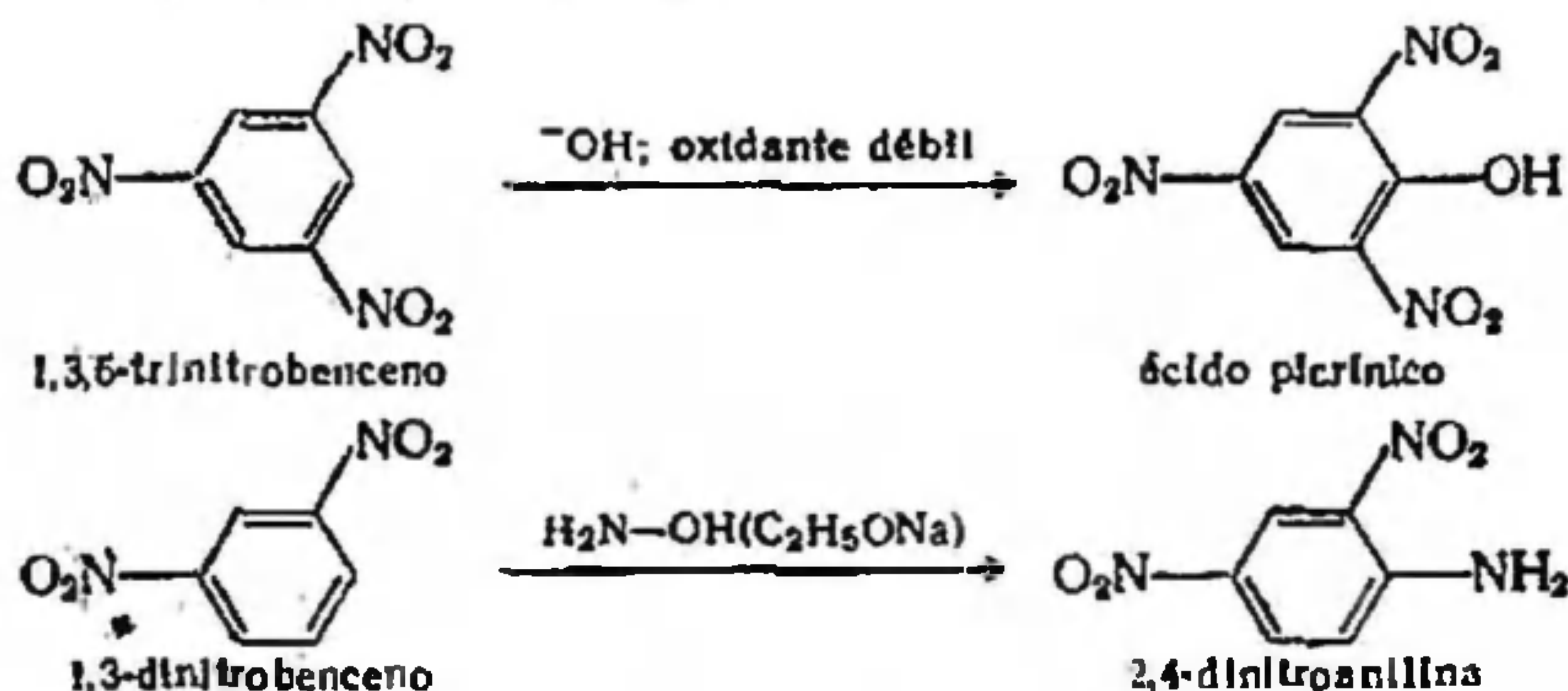


El poder de existir en unas formas de transformación mútua (*tautomería*), se encuentra no sólo para los nitrocompuestos, sino también para una serie de otras sustancias orgánicas. Con más detalle estudiaremos el fenómeno de la tautomería posteriormente en el § 148.

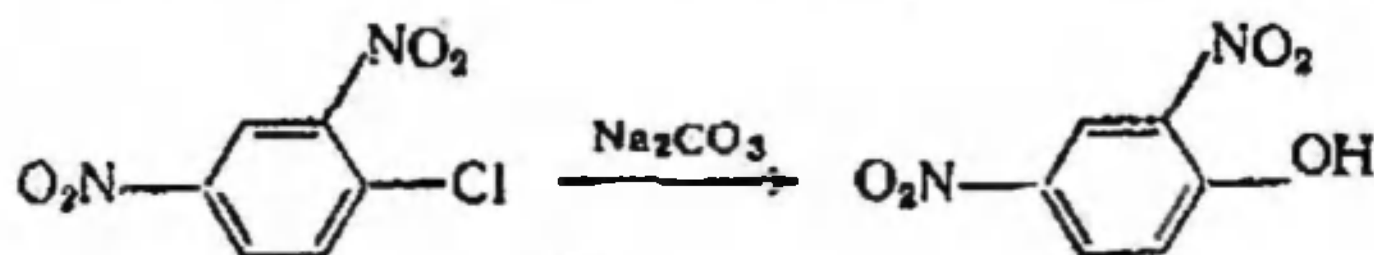
Influencia del grupo nitro en el núcleo aromático. El grupo nitro pertenece a los sustituyentes de segundo género: atrayendo los electrones del núcleo aromático, él disminuye su actividad en las reacciones de sustitución electrofílica. El sustituyente que se introduce se dirige a la posición *meta:*



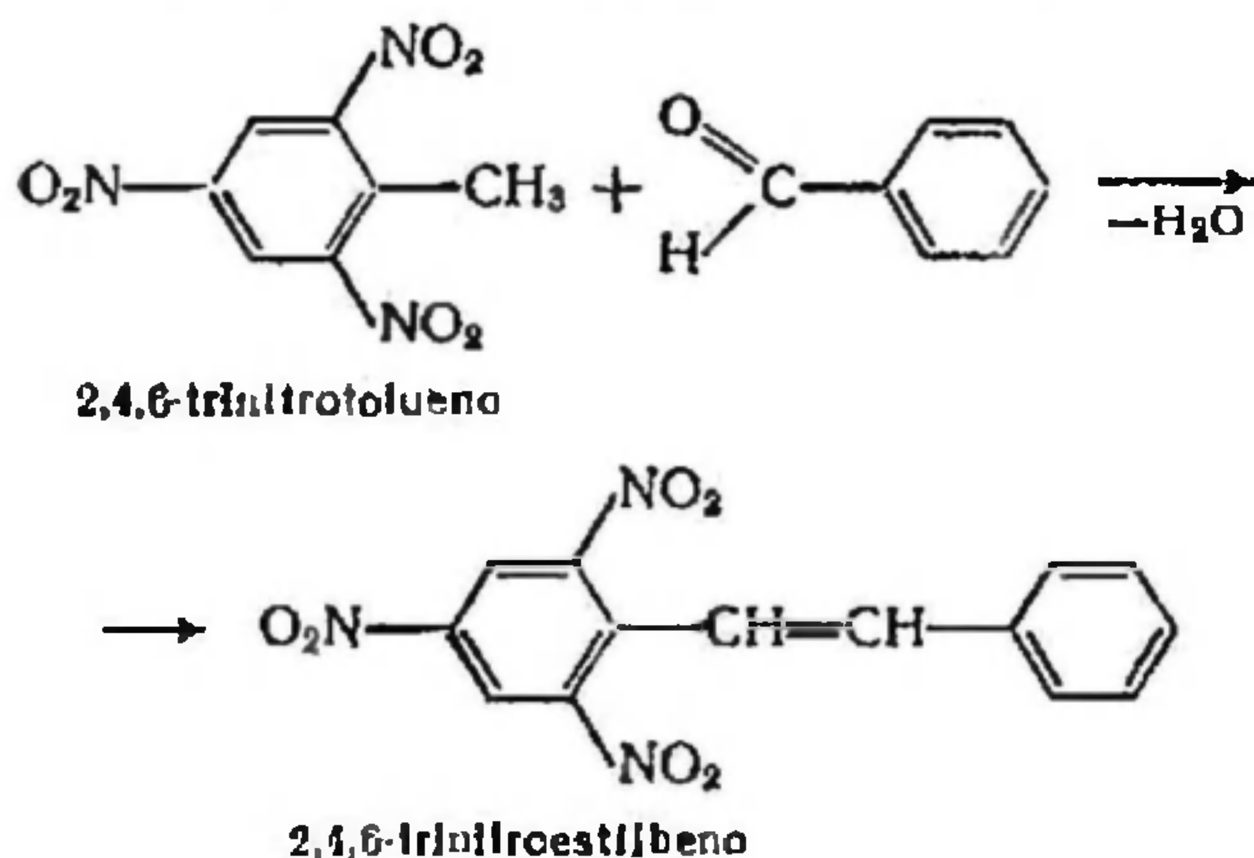
La densidad electrónica disminuye mucho más en las posiciones *orto* y *para* respecto al grupo nitro. Las posiciones *orto* y *para* del núcleo, empobrecidos en los electrones, adquieren una carga parcial positiva y junto a esto la facultad de entrar en reacciones de *sustitución nucleofílica*, que no son comunes para los compuestos aromáticos, por ejemplo:



Bajo la influencia de los grupos nitros aumenta la actividad del halógeno que se encuentra en las posiciones *orto* y *para*:



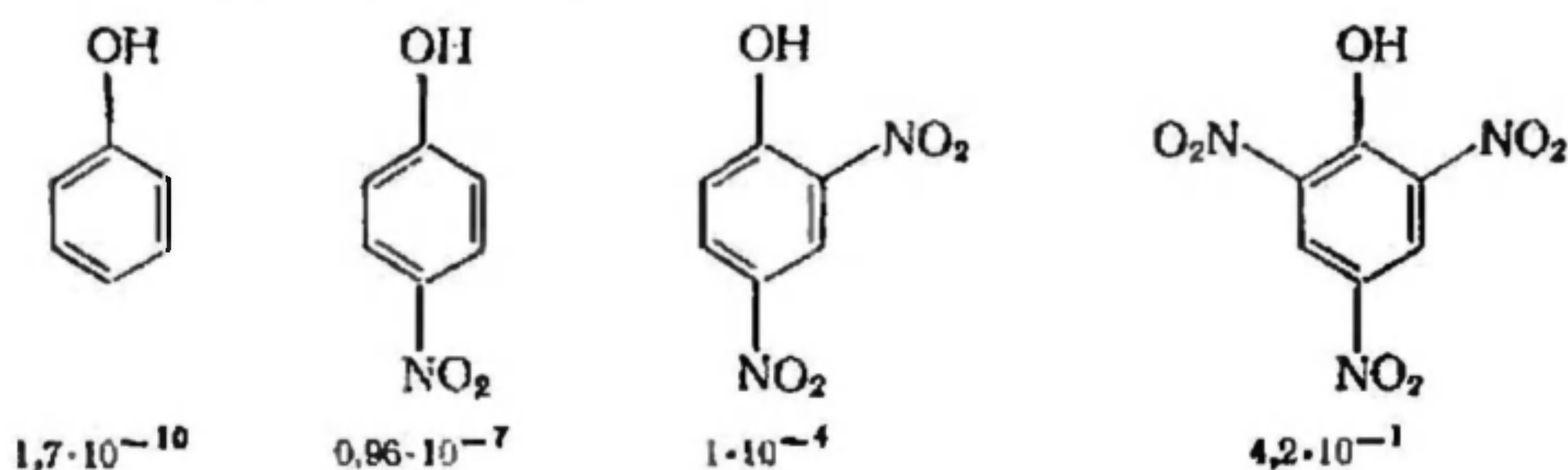
La influencia de los grupos nitros se difunde también hasta los hidrógenos del grupo metilo, que está unido con el núcleo bencénico: el grupo nitro adquiere el poder de jugar el papel de componente de metilación en las reacciones de condensación con los compuestos carbonílicos en presencia de bases:



2,4,6-trinitrotolueno

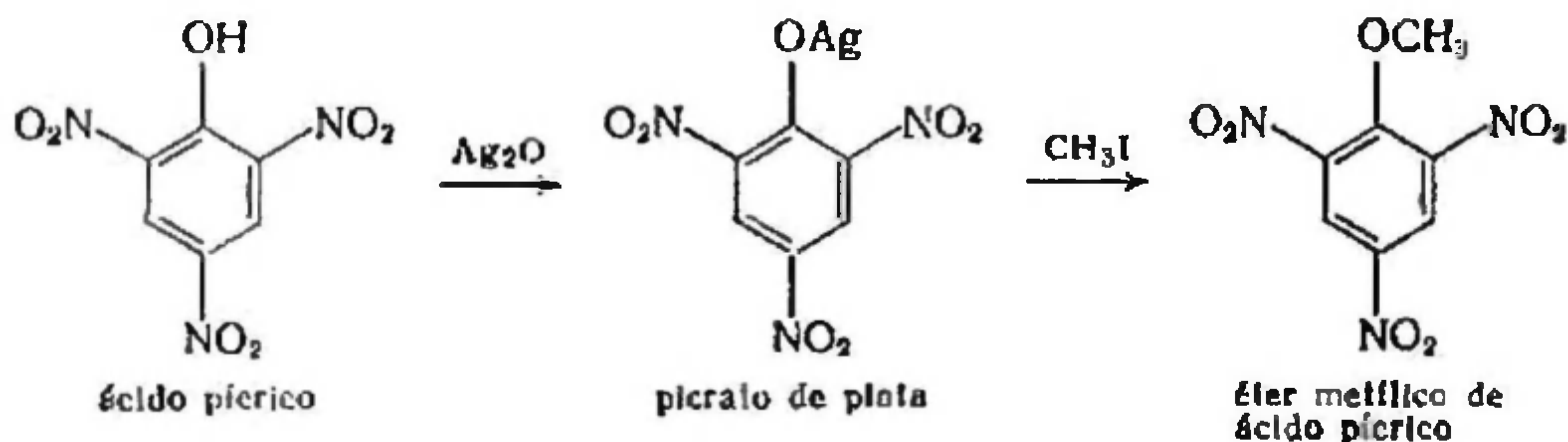
2,4,6-trinitroestilbeno

Atrayendo los electrones del núcleo el grupo nitro a la vez aumenta la acidez de los grupos hidroxilos que se enucentran en posiciones *orto* y *para*. Las acciones de mutuo acuerdo de varios grupos nitros son en particular fuertes. La influencia de los grupos nitros en la acidez del hidroxilo fenólico indica de forma evidente la importancia de la constante de disociación ácido K_a en los siguientes compuestos:



$1,7 \cdot 10^{-10}$ $0,96 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $4,2 \cdot 10^{-1}$

El último de los compuestos expuestos en esta serie 2,4,6-trinitrofenol lleva el nombre de *ácido pícrico*. En realidad esta sustancia se comporta como un ácido verdadero (su fuerza supera la fuerza del ácido carbónico) forma sales nombradas *picratos*:

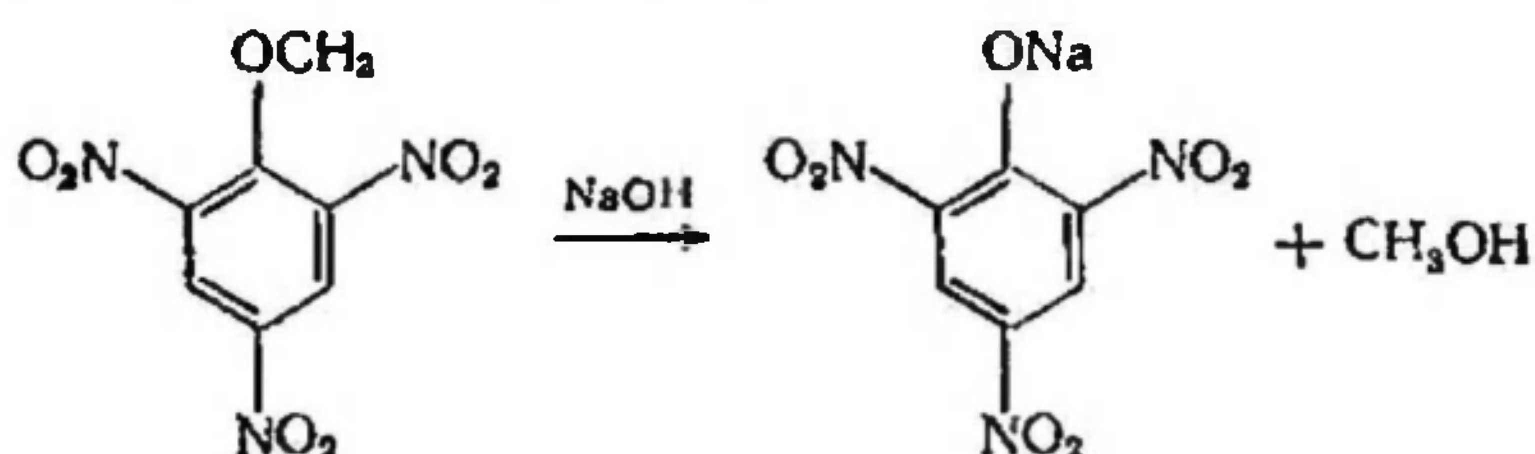


ácido pícrico

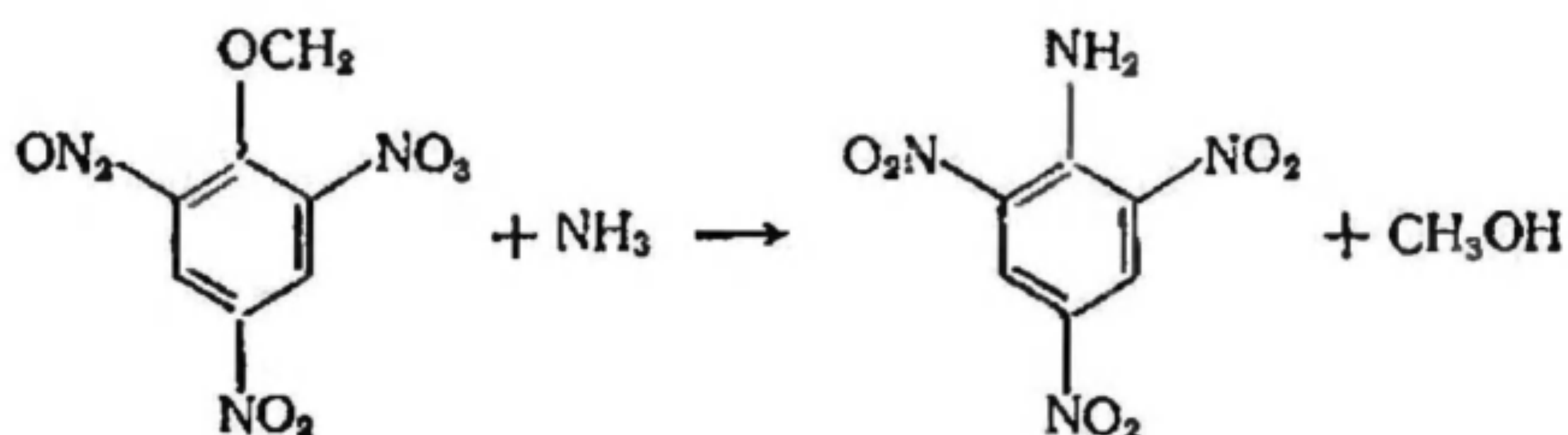
picrato de plata

éter metílico de ácido pícrico

Su éter metílico tiene propiedades de un éster, por ejemplo se saponifica al hervirlo con los álcalis:



Con el amoníaco este éster forma la amida llamada *picramida*:



§ 122. **Representantes más importantes.** *Nitrocompuestos alifáticos.* A escala industrial se producen los primeros representantes de la serie homóloga con un número de átomos de carbono $C_1—C_3$. Estos nitrocompuestos se emplean como disolventes (en particular para las resinas sintéticas y los cauchos) y también se utilizan en diferentes síntesis, para obtener los nitroalcoholes, nitroolefinas y otros compuestos. La producción de la hidroxilamina a través del nitroetano al actuar el ácido sulfúrico tiene importancia industrial:



A la vez se obtiene el ácido acético.

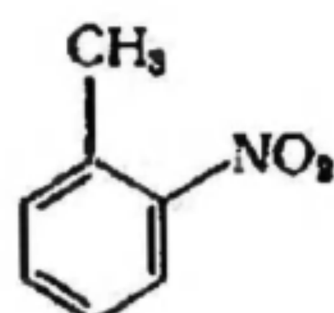
Todos los nitrocompuestos son venenos bastante fuertes para el sistema nervioso central. Algunos de estos poseen acción irritante. Tales como, por ejemplo, el tricloronitrometano CCl_3NO_2, que bajo el nombre de *cloropicrina* se emplea como insecticida. La cloropicrina posee también una acción lacrimógena fuerte, en la primera guerra mundial se utilizó como sustancia venenosa con fines bélicos.

El *nitrociclohexano* es un líquido cuyo punto de ebullición es 205 °C. Se obtiene a escala industrial mediante la nitración del ciclohexano con el ácido nítrico en la fase líquida a 150 °C y presión elevada. El nitrociclohexano se transforma en ciclohexanoxima, que es la materia prima en la síntesis del caprón.

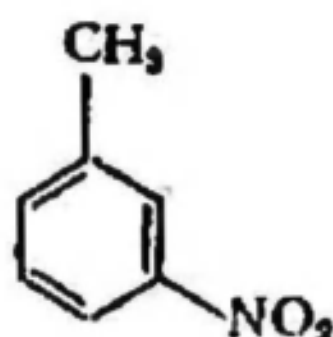
El *nitrobenceno* es un líquido incoloro (por lo común está coloreado por las impurezas de color amarillo), punto de ebullición es 211 °C, d_4^{20} es 1,203. Se produce en grandes cantidades en la

industria y se emplea principalmente para reducirlo hasta la anilina $C_6H_5NH_2$.

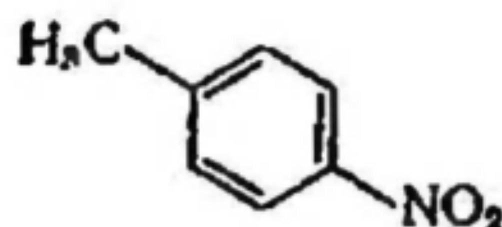
Los *nitrotoluenos* existen en forma de tres isómeros, de los cuales tienen mayor importancia los isómeros *orto* y *para* que se forman en la nitración del tolueno. La separación de estos isómeros puede efectuarse mediante el congelamiento del isómero *para*.



o-nitrotolueno punto de fusión, —3 °C; punto de ebullición, 222 °C



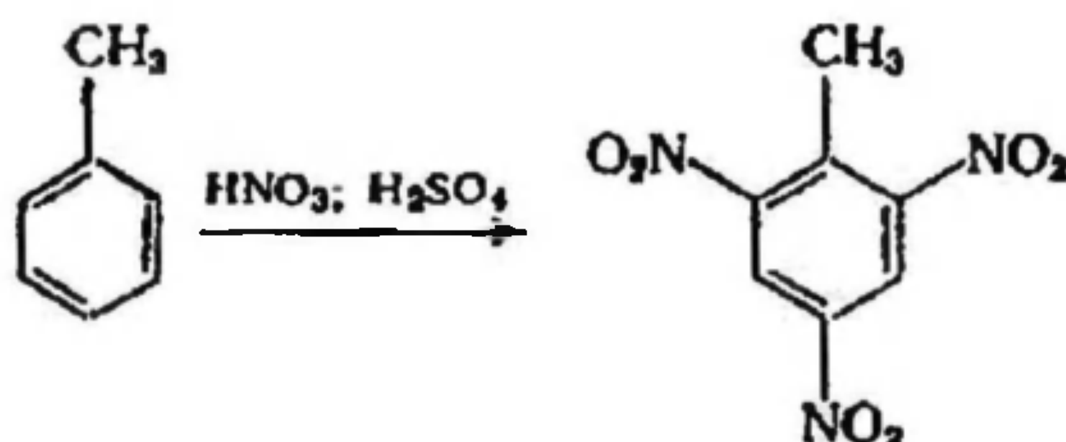
m-nitrotolueno punto de fusión 16 °C; punto de ebullición, 233 °C



p—nitrotolueno punto de fusión, 52 °C; punto de ebullición, 238 °C

Los nitrotoluenos se reducen hasta sus aminas correspondientes, las cuales se utilizan posteriormente en la síntesis de los colorantes.

El *trinitrotolueno* (trilita y tolita) es el producto de la nitración completa del tolueno:



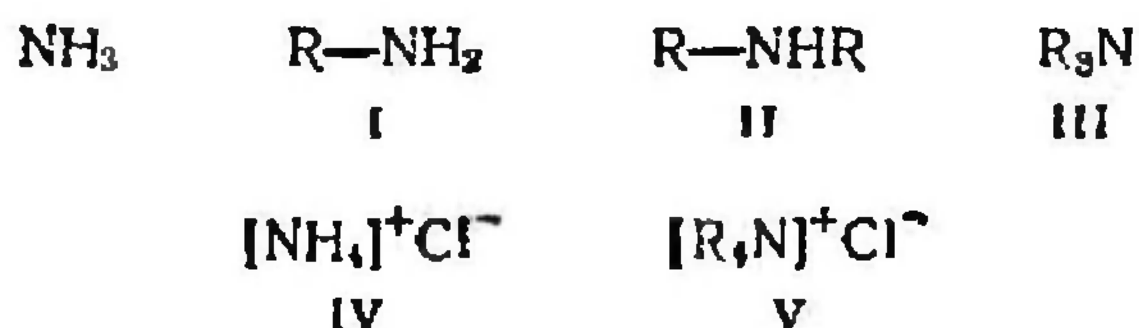
Es una sustancia sólida (punto de fusión, 80 °C), es una de las sustancias explosivas más difundidas. Una valiosa propiedad de la tolita es su relativamente pequeña sensibilidad ante los golpes, rozamiento, a consecuencia de lo cual es relativamente segura. Al prenderla en el aire, arde tranquilamente, la explosión sólo puede producirse al quemarse grandes cantidades o bajo la acción de detonadores.

El *α-nitronaftaleno* es una sustancia sólida, cuyo punto de fusión es 61 °C. Se obtiene con facilidad en la nitración del naftaleno. Su reducción da α-naftalenamina, que es la sustancia inicial en la síntesis de otros naftalenos α-sustituidos.

CAPÍTULO 15

Aminas

§ 123. Estructura. Isomería. Nomenclatura. Propiedades físicas. Las *aminas* son derivados orgánicos del amoníaco, que pueden considerarse como productos de sustitución de los átomos de hidrógeno del amoníaco por los radicales hidrocarbúricos. En dependencia de la naturaleza del radical, las aminas pueden ser alifáticas (saturadas y no saturadas), alicíclicas, aromáticas y heterocíclicas. En dependencia del número de átomos de hidrógeno sustituidos por radicales, se diferencian las aminas *primarias* I, *secundarias* II, y *terciarias* III; los derivados orgánicos de las sales de amonio IV que son los *compuestos de amonio cuaternario* V:



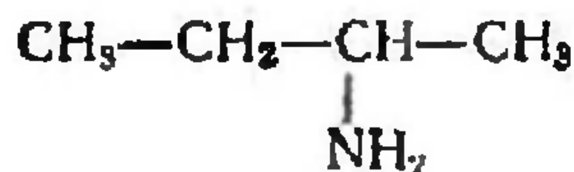
La existencia de las aminas con diferente grado de sustitución, crea posibilidades adicionales para la isomería, aumenta el número de posibles compuestos. Recordemos, que el hidrocarburo butano tiene dos isómeros, los alcoholes derivados de él, cuatro, y las aminas con fórmulas $C_4H_{11}N$ hay ocho.

Los nombres de las aminas primarias se forman de los nombres de los hidrocarburos, añadiéndoles a éstos el prefijo amino o la terminación **amina**. Los nombres de las aminas secundarias y terciarias comúnmente se forman por los principios de la nomenclatura racional, enumerando los radicales que tiene el compuesto. Como ejemplo daremos los nombres de los isómeros de las aminas $C_4H_{11}N$ anteriormente recordados:

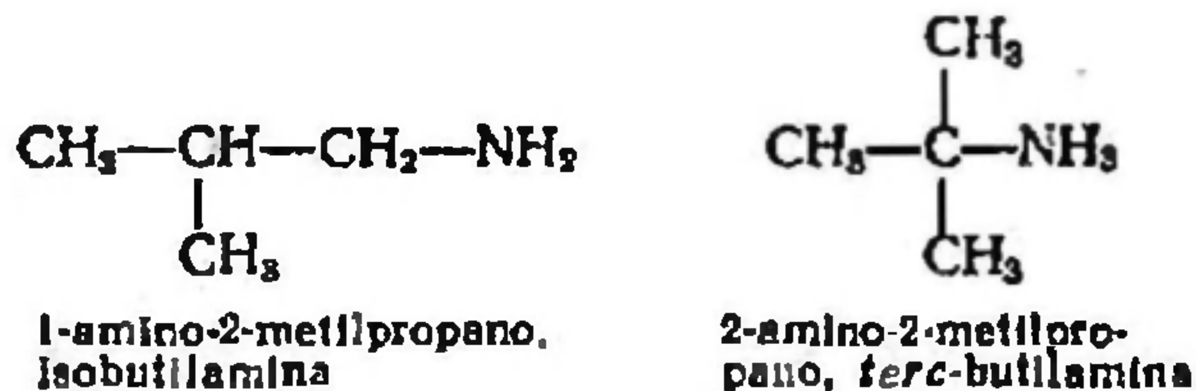
Aminas primarias:



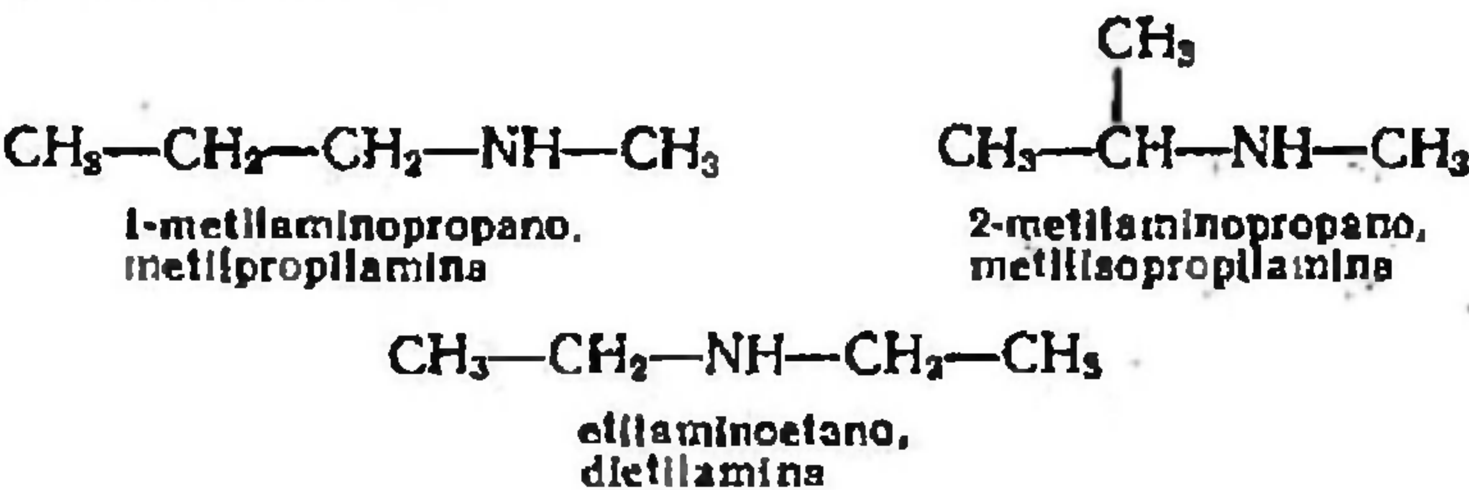
1-aminobutano, *n*-butilamina



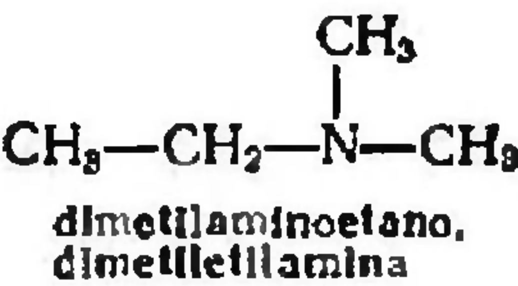
2-aminobutano, *sec*-butilamina



Aminas secundarias:



Aminas terciarias:



Las aminas alifáticas más simples (metilamina, dimetilamina, trimetilamina y etilamina), son sustancias gaseosas, las aminas con gran cantidad de átomos de carbono son líquidos, y a partir del $C_{12}H_{25}NH_2$, son sustancias sólidas. El olor de las aminas in-

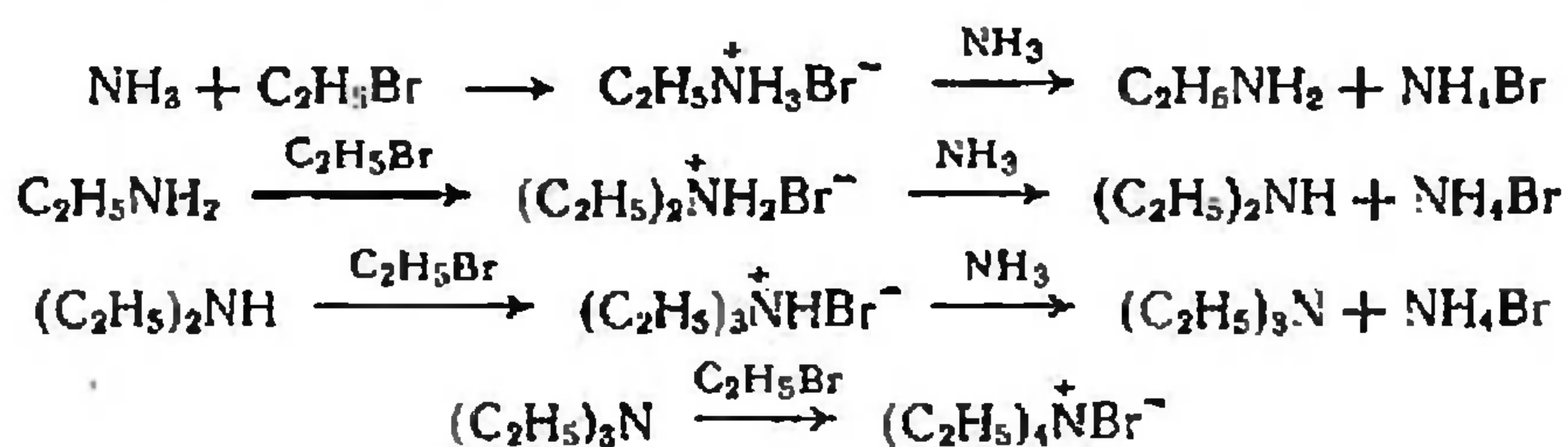
Tabla 20. **Propiedades físicas de algunas aminas**

Nombre	Fórmula	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad relativa, d_4^{20}
Metilamina	CH_3NH_2	—	—7,6	0,769 (a — 79 °C)
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	—	+7	0,680 (a 0 °C)
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	—117	3,5	0,671 (a 0 °C)
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	—	16,6	0,706 (a 0 °C)
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	—50	56	0,711
Propilamina	$C_3H_7NH_2$	—	49	0,714
Butilamina	$C_4H_9NH_2$	—	78	0,742
Hexilamina	$C_6H_{13}NH_2$	—19	130	0,763
Anilina	$C_6H_5NH_2$	—6	184	1,027
Metilanilina	$C_6H_5NHCH_3$	—	196	0,989
Dimetilanilina	$C_6H_5N(CH_3)_2$	2,5	194	0,956
Difenilamina	$(C_6H_5)_2NH$	54	302	1,158

feriores recuerda el olor del amoniaco. Los primeros representantes de la serie son muy solubles en el agua, a medida que crece el esqueleto carbonado, la solubilidad en el agua disminuye. Las propiedades físicas de algunas aminas están expuestas en la tabla 20.

§ 124. Métodos de obtención. Los métodos de obtención de las aminas son bastante variados, pero los principales son los de alquilación del amoniaco (*reacción de Hofmann*) y la reducción de los nitrocompuestos. La primera de estas reacciones se emplea principalmente para obtener aminas de la serie grasa y grasoaromáticas, la segunda sirve de método fundamental para la síntesis de las aminas aromáticas.

1. Reacción de alquilación del amoniaco. En ella ocurre una sustitución gradual de los átomos de hidrógeno del amoníaco por radicales hidrocarbúricos, formándose mezclas de aminas con todos los grados de sustitución (en forma de sales). Por ejemplo:



$$NH_3 + C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_5\overset{+}{N}H_3Br^- \xrightarrow{NH_3} C_2H_5NH_2 + NH_4Br$$
$$C_2H_5NH_2 \xrightarrow{C_2H_5Br} (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2Br^- \xrightarrow{NH_3} (C_2H_5)_2NH + NH_4Br$$
$$(C_2H_5)_2NH \xrightarrow{C_2H_5Br} (C_2H_5)_3\overset{+}{N}HBr^- \xrightarrow{NH_3} (C_2H_5)_3N + NH_4Br$$
$$(C_2H_5)_3N \xrightarrow{C_2H_5Br} (C_2H_5)_4\overset{+}{N}Br^-$$

Esta reacción es uno de los ejemplos clásicos de sustitución nucleofílica: a consecuencia de la polarización del enlace C—Br, en el átomo de carbono surge una carga positiva, sobre la cual se dirige el ataque del amoníaco, que revela propiedades nucleofílicas como consecuencia de la existencia de una pareja electrónica libre en el nitrógeno.

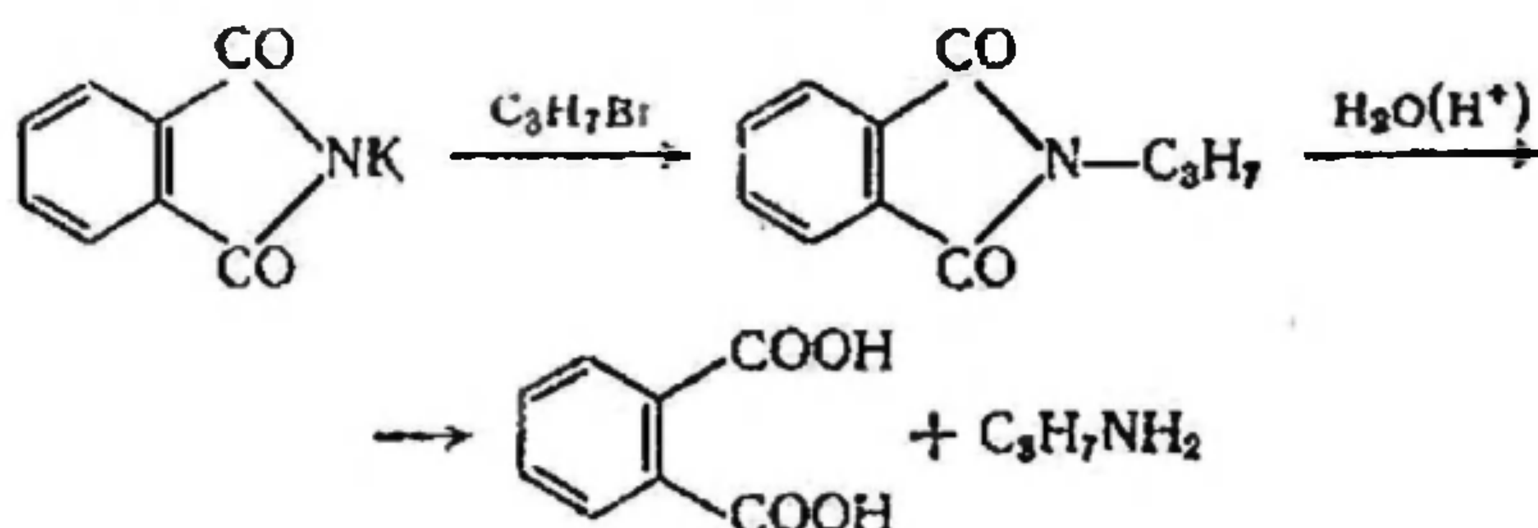
En la alquilación del amoníaco por la reacción de Hofmann, se forma una mezcla de las aminas primarias, secundarias y terciarias y de las bases de amonio cuaternarias. Por eso la reacción de Hofmann no es muy cómoda para obtener las aminas primarias. Con mayor frecuencia se emplea en la obtención de las aminas *secundarias* y *terciarias*, por ejemplo, los monometil- y dimetilanilinas de la anilina. En calidad de agente de alquilación más barato en la realización de esta reacción en la industria se emplea el alcohol metílico en lugar de los derivados halogenados. La reacción transcurre con calentamiento y bajo presión:



$$C_6H_5NH_2 + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5NHCH_3 + H_2O$$
$$C_6H_5NHCH_3 + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2O$$

Para obtener las aminas *primarias*, se efectúa la alquilación no propiamente del amoniaco, sino de algunos de sus derivados.

Por ejemplo, en una de las variantes de sustancia inicial sirve la ftalimida de potasio (*síntesis de Gabriel*):



2. Reducción de los nitrocompuestos aromáticos. Por primera vez esta reacción fue realizada por N. N. Zinin (año 1842). El obtuvo la anilina, tratando el nitrobenceno con el sulfuro de amonio:



$$C_6H_5NO_2 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 6NH_3 + 3S + 2H_2O$$

El descubrimiento de Zinin sirvió de punto inicial para el desarrollo de la industria de los colorantes de anilina. Son bien conocidos las palabras de A. Hofmann, que por sólo este descubrimiento el nombre de Zinin merece ser escrito con letras de oro en la historia de la Química.

En la transformación de los nitrocompuestos en aminas, pueden también emplearse otros reductores: el estaño, cinc, hierro en un medio ácido, cloruro de estaño, e hidrógeno sobre catalizadores. La reducción puede realizarse también por un método electroquímico.

La mayor importancia en la técnica la obtuvo la reducción del nitrobenceno hasta anilina con la ayuda del hierro en presencia del ácido clorhídrico. En la realización técnica del proceso no hay necesidad de tomar las cantidades grandes de ácido clorhídrico. Después de formarse las trazas de $FeCl_2$, la reducción continúa por el agua y el hierro metálico, por la ecuación sumaria:



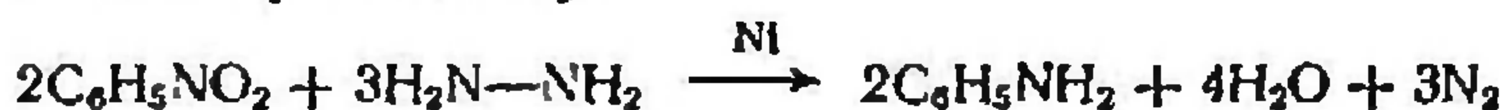
$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \longrightarrow 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

En las condiciones de los laboratorios la reducción de los nitrocompuestos hasta aminas a menudo se efectúa con estaño y ácido clorhídrico:



$$C_6H_5NO_2 + 3Sn + 7HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3SnCl_2 + 2H_2O$$

Un método de reducción moderno y cómodo en los laboratorios está basado en el empleo de la hidrazina en presencia del catalizador de níquel Raney:



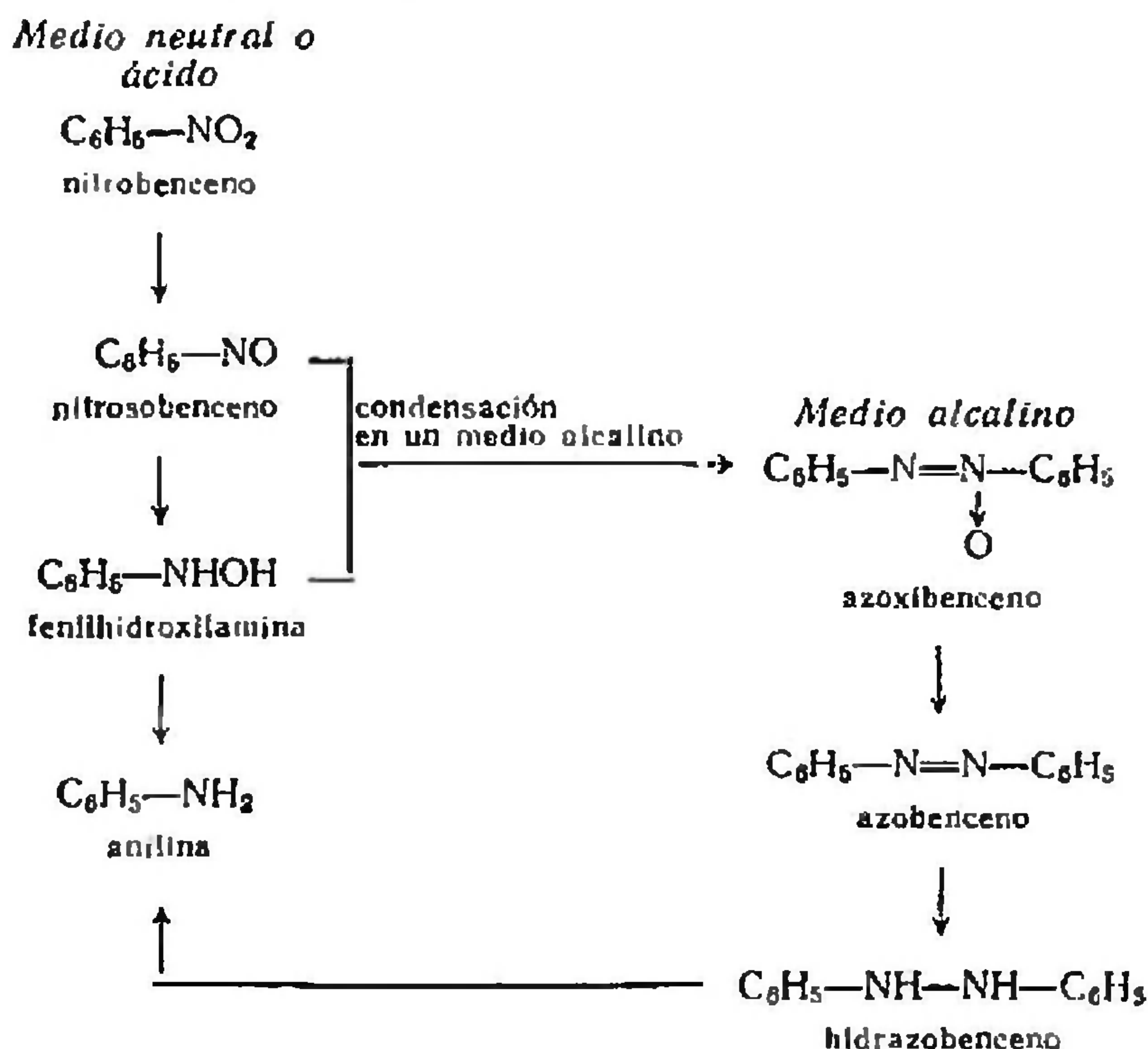
$$2C_6H_5NO_2 + 3H_2N{-}NH_2 \xrightarrow{Ni} 2C_6H_5NH_2 + 4H_2O + 3N_2$$

Este método resulta atrayente porque entre los productos de la reacción no existen sustancias que puedan obstaculizar la

separación de la amina por destilación simple de la mezcla de reacción.

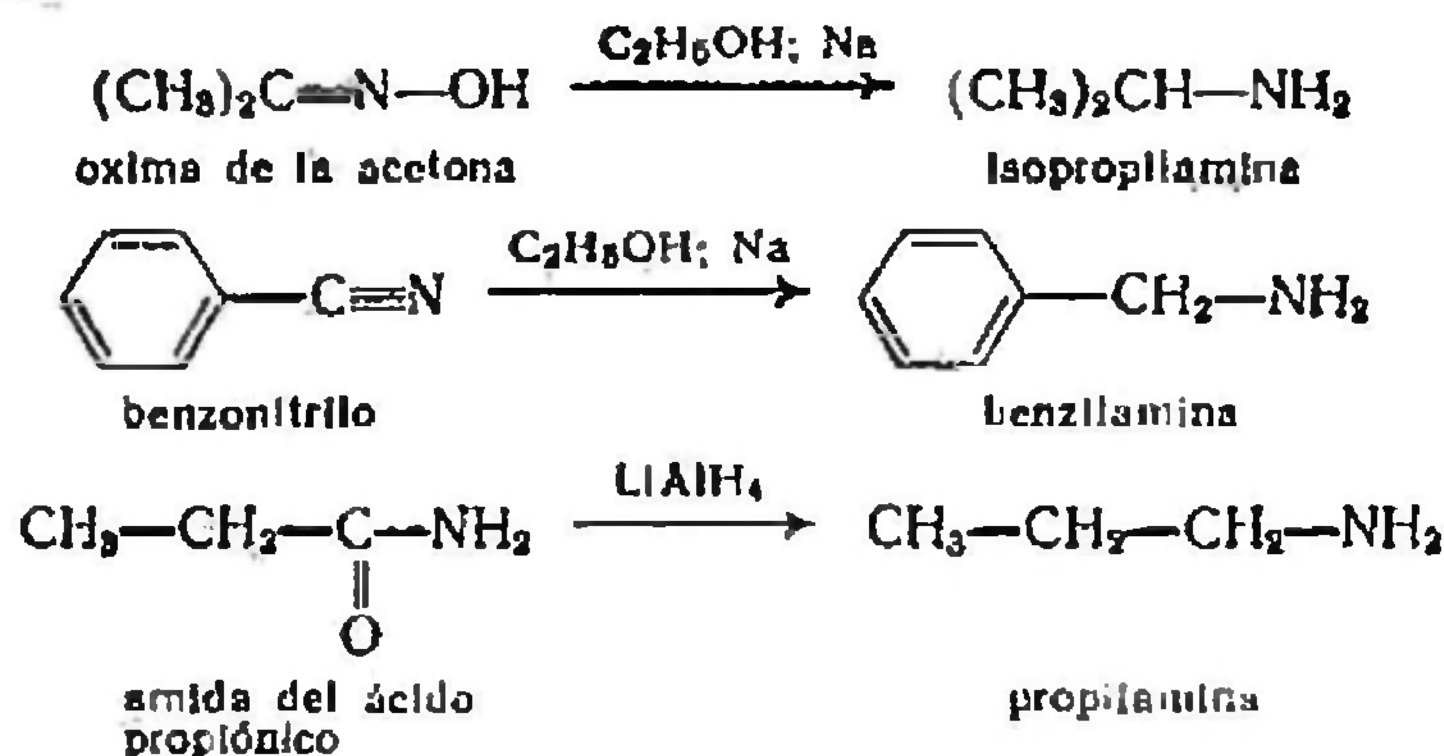
La reducción de los nitrocompuestos en aminas transcurre a través de varias etapas intermedias. La estructura de los productos intermedios depende del tipo de reductor empleado y de las condiciones en que se efectúa la reacción (en primer lugar, del acidez del medio).

La variedad de productos intermedios de la reducción está ilustrada en el esquema siguiente:

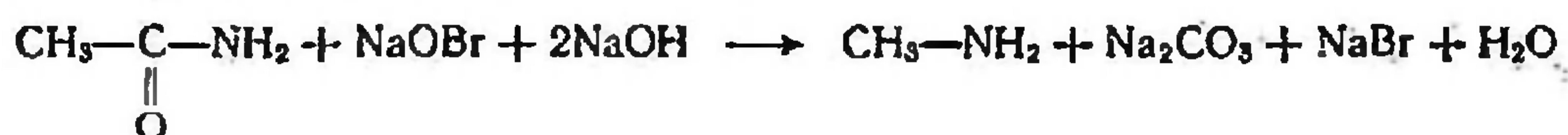


Todos los productos intermedios en la posterior reducción se transforman en aminas.

3. Pueden reducirse hasta aminas también otros compuestos que contienen nitrógeno, por ejemplo, las oximas, los nitrilos y las amidas:



4. Un método singular de obtención de las aminas es la *degradación de Hofmann*. En el transcurso de esta reacción ocurre la transformación de una amida en una amina con la pérdida de un átomo de carbono, que se desprende en forma de CO_2. El grupo amino que se encontraba al principio unido al carbono carbonílico, se desplaza hacia el radical hidrocarbúrico, o sea, ocurre un *reagrupamiento intramolecular*:



$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + NaOBr + 2NaOH \longrightarrow CH_3-NH_2 + Na_2CO_3 + NaBr + H_2O$$

§ 125. Las aminas como bases orgánicas. Siendo derivados orgánicos del amoníaco, las aminas conservan sus particularidades químicas principales. En particular, de forma similar al amoníaco, las aminas revelan propiedades de bases. Esto se detecta por la reacción alcalina de las soluciones acuosas de las aminas:

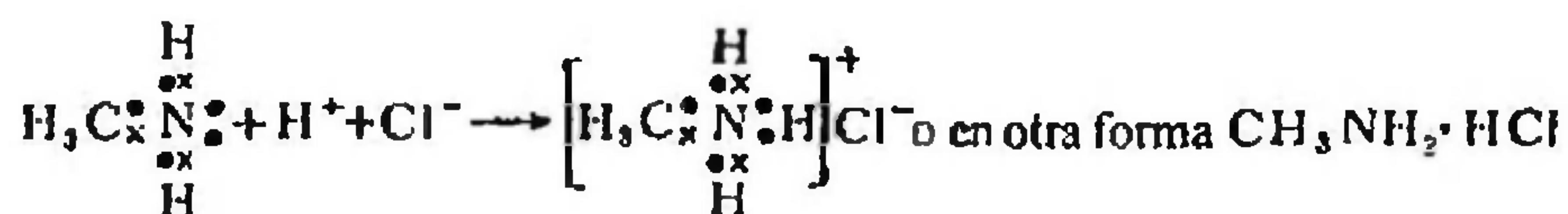


$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + HO^-$$

A medida que crece el radical hidrocarbúrico, la solubilidad de las aminas en el agua disminuye. Por eso, las aminas superiores ya no dan reacción alcalina. Sin embargo, también estas conservan las propiedades de bases: ésto se manifiesta en la capacidad de formar sales con los ácidos. La causa de las propiedades básicas es la *pareja electrónica libre que se encuentra en el átomo de nitrógeno*.

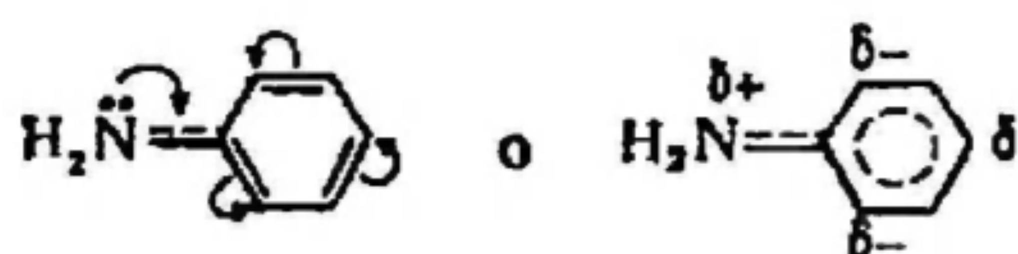
En el amoníaco o en las aminas el átomo de nitrógeno gasta sólo tres electrones de sus cinco electrones de valencia en la formación de enlaces covalentes. Quedan dos electrones libres, y mediante esta pareja electrónica libre puede adicionarse un protón, formándose así las sales de amonio:



En los compuestos de amonio cuaternario, el nitrógeno forma cuatro enlaces covalentes completamente iguales, siendo, por lo tanto, tetracovalente; la quinta valencia es iónica: el agrupamiento de amonio cargado positivamente, retiene el anión mediante la atracción electrostática corriente.

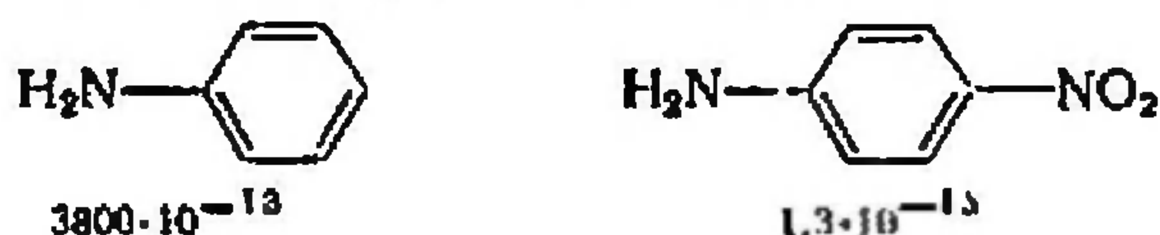
La naturaleza del radical, con el cual se encuentra enlazado el grupo amino, ejerce influencia sobre las propiedades básicas de las aminas. En particular, las aminas aromáticas son bases mucho más débiles que las aminas de la serie grasa. Esto se explica porque la pareja electrónica libre del nitrógeno de amino entra en conjugación con los electrones movibles del núcleo aromático.

La distribución de la densidad electrónica en la anilina puede expresarse condicionalmente por la fórmula siguiente:



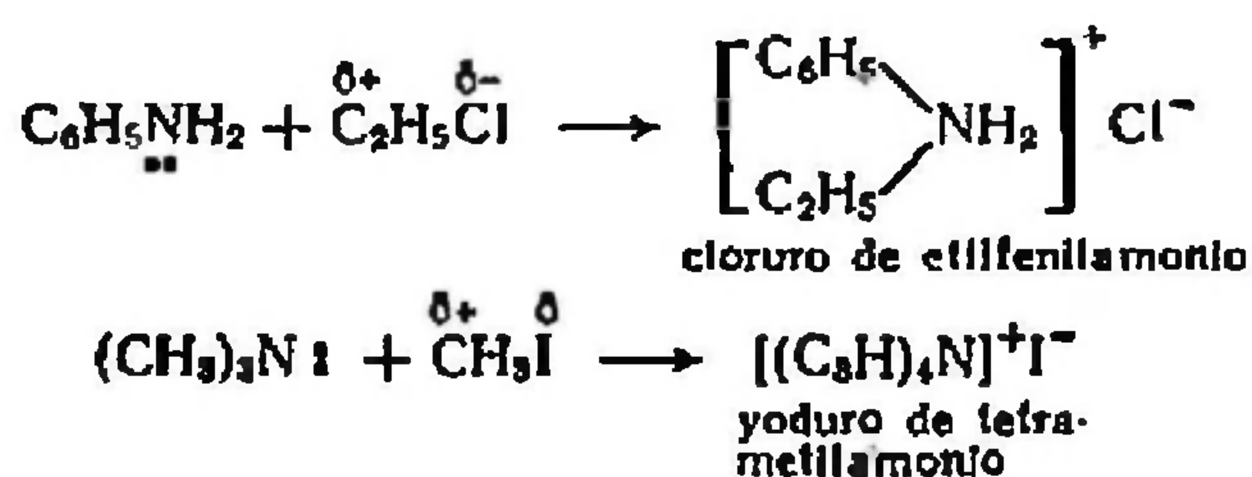
Esta distribución conlleva a la disminución de la densidad electrónica en el átomo de nitrógeno y, con este motivo, a la debilitación de su poder de adicionar el protón.

La introducción en el núcleo de la anilina del grupo nitro que es aceptor de electrones, disminuye aún más la basicidad de los grupos aminos. Esto sigue de la comparación de la constante de basicidad K_b de la anilina y *p*-nitroanilina:

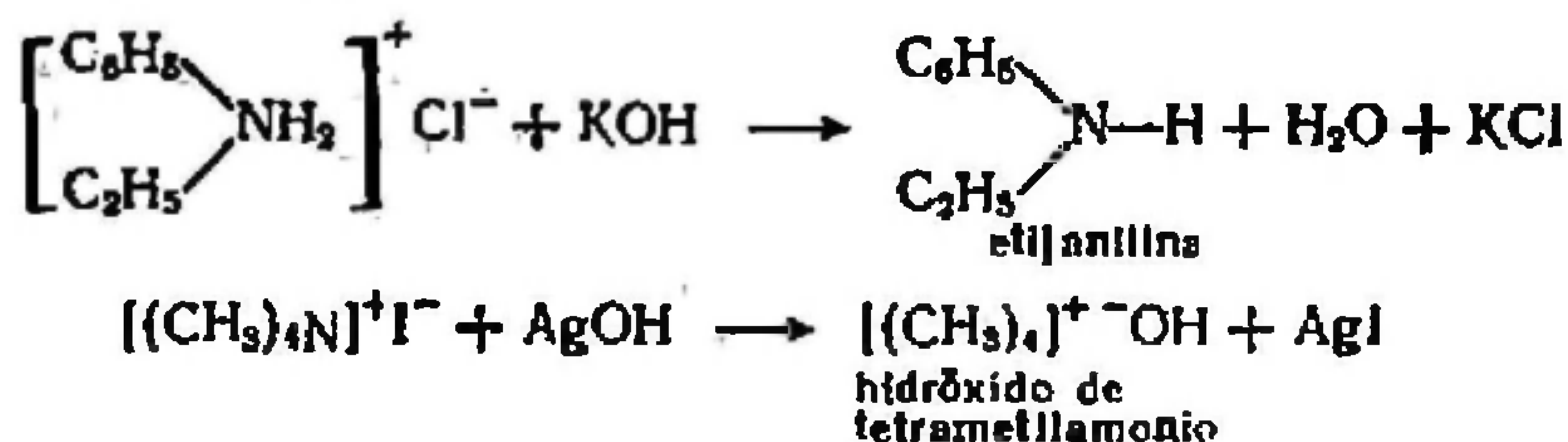


§ 126. Propiedades químicas. La pareja electrónica libre del átomo de nitrógeno, no sólo condiciona la basicidad de las aminas, sino que también determina muchas otras de sus propiedades. Las reacciones de las aminas mayormente comienzan con la interacción de la pareja electrónica libre con los reactivos electrofilos, o sea, con las sustancias cuyo centro activo tiene carga positiva (insuficiencia de electrones). Algunas reacciones se terminan así, en otras, a continuación de la adición, prosigue la etapa de desprendimiento. Las reacciones más importantes de las aminas son las siguientes.

Adición de los halogenuros de alquilo. Las sales de amonio que se forman en la reacción son estables y la reacción así llega al final:

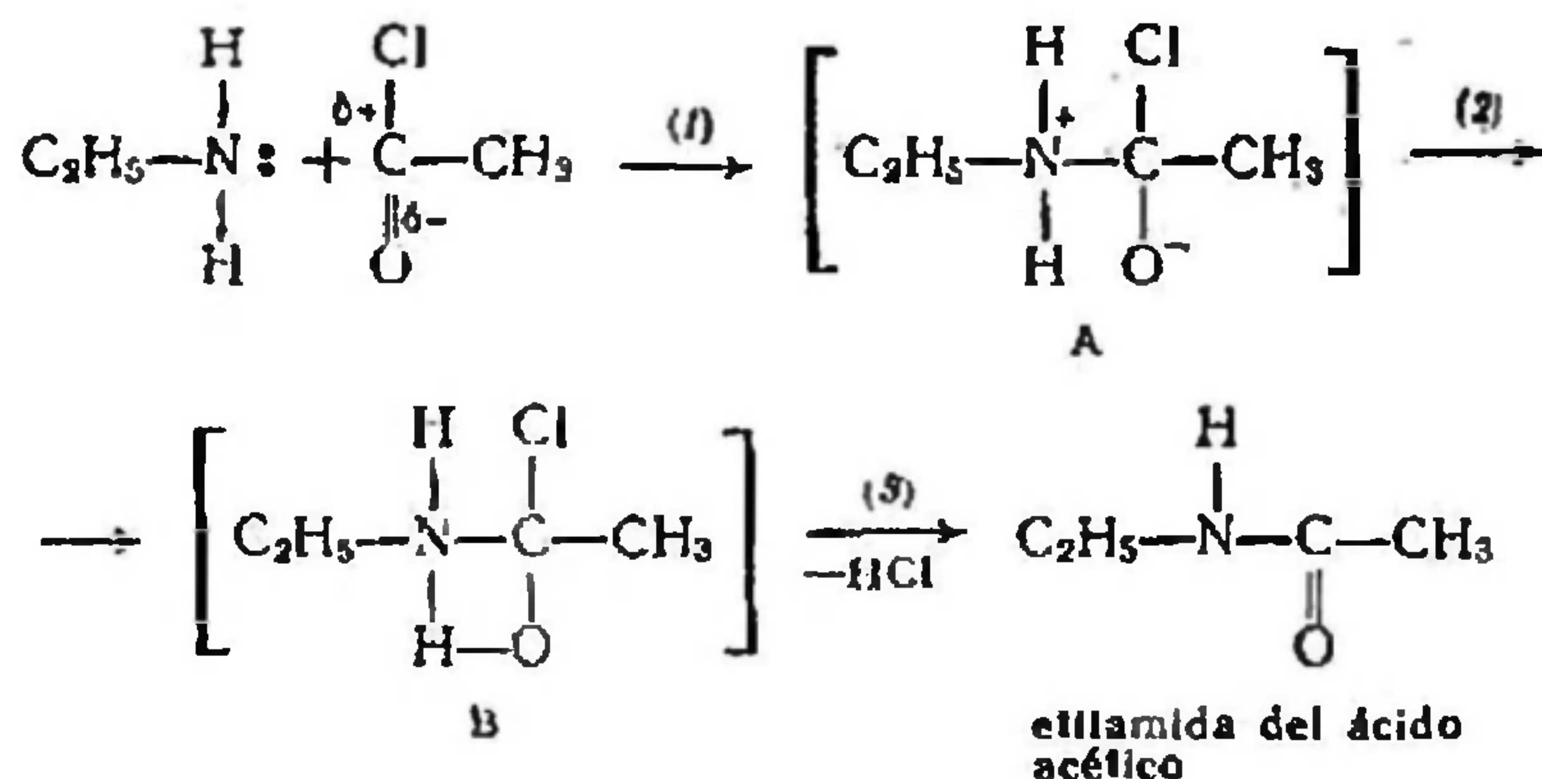


Al actuar las bases sobre las sales que se forman, pueden desprenderse en forma libre las correspondientes aminas y las bases amonio tetrasustituido:



Al realizar consecutivamente ambas reacciones, se obtiene de la amina primaria una base de amonio secundario, de la secundaria, una base de amonio terciario, y de la terciaria una base de amonio cuaternario. El resultado es la introducción de un nuevo radical hidrocarbúrico en el átomo de nitrógeno, en lugar de hidrógeno, o sea, la *alquilación de la amina.*

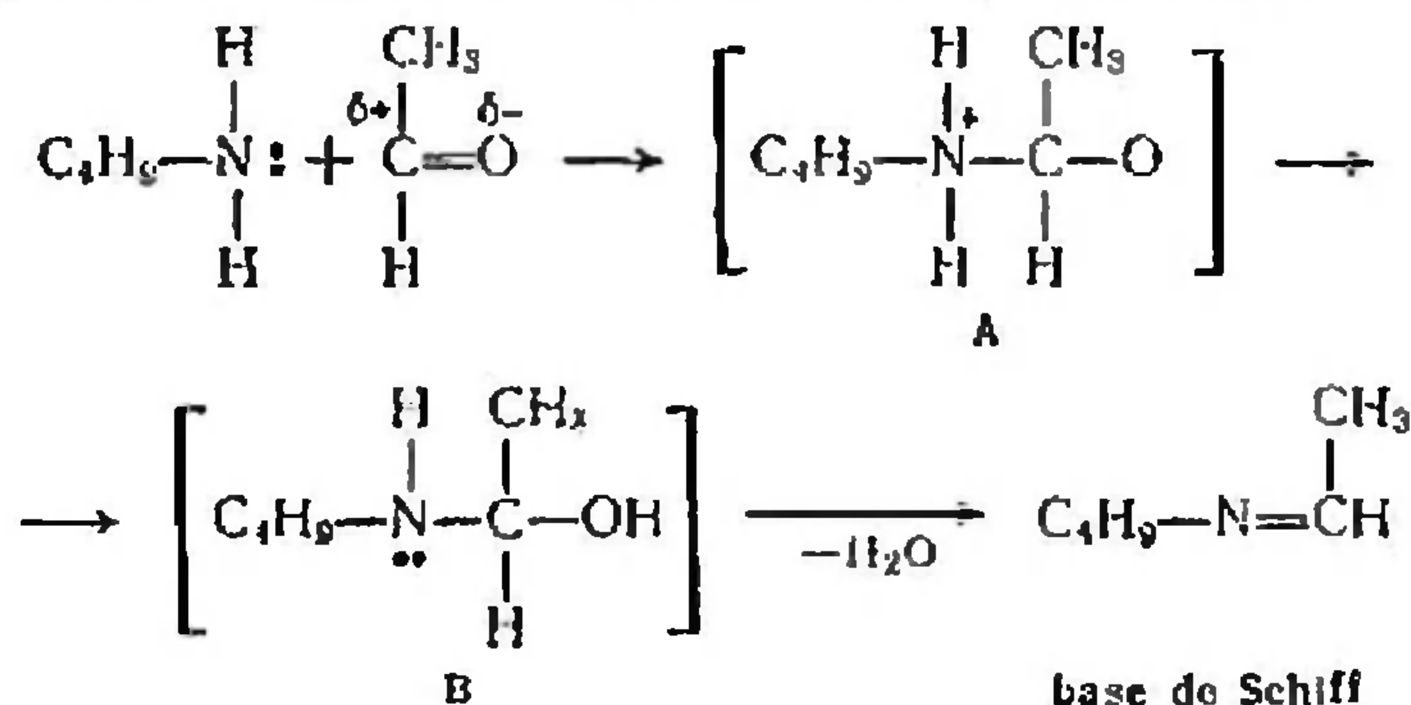
Reacción de acilación. En la reacción de las aminas con los cloruros de ácidos, anhídridos o ésteres, se forman amidas de los ácidos. El proceso comienza al igual que la alquilación, con la combinación de la pareja electrónica libre del nitrógeno con el centro electrofílico del reactivo:



El producto de la adición se forma debido a la interacción de la pareja electrónica del nitrógeno con el carbono carbonílico, en el cual, a consecuencia de la polarización del enlace C=O, existe una carga positiva parcial. Con esto la pareja electrónica del nitrógeno pasa a un dominio conjunto con el carbono carbonílico. Pero este último ya antes de la reacción tenía completo el octeto en la capa electrónica exterior, y por eso no puede recibir otra pareja de electrones. Por lo tanto, a la vez que se establece el enlace entre el nitrógeno y el carbono carbonílico, el carbono de la pareja electrónica movible del enlace π C=O se aparta hacia el átomo de oxígeno, el cual adquiere así una carga negativa (la etapa *1*). En la estructura formada (el producto intermedio A), a una cercana distancia se encuentran un centro cargado positivamente (nitrógeno) y otro cargado negativamente (oxígeno). La tendencia natural hacia la neutralización se efectúa mediante la transición del protón del nitrógeno hacia el oxígeno, que posee, además, una gran electronegatividad (la etapa *2*). Sin embargo, los compuestos similares al producto intermedio B, que tienen en un átomo de carbono un grupo hidroxilo y un halógeno, son inestables. La estabilización se realiza mediante la separación del cloruro de hidrógeno (la etapa *3*). El resultado final de la reacción es la introducción de un grupo acílico (radical CH_3CO—) en el nitrógeno, en lugar del átomo de hidrógeno, o sea, la *acilación de la amina.*

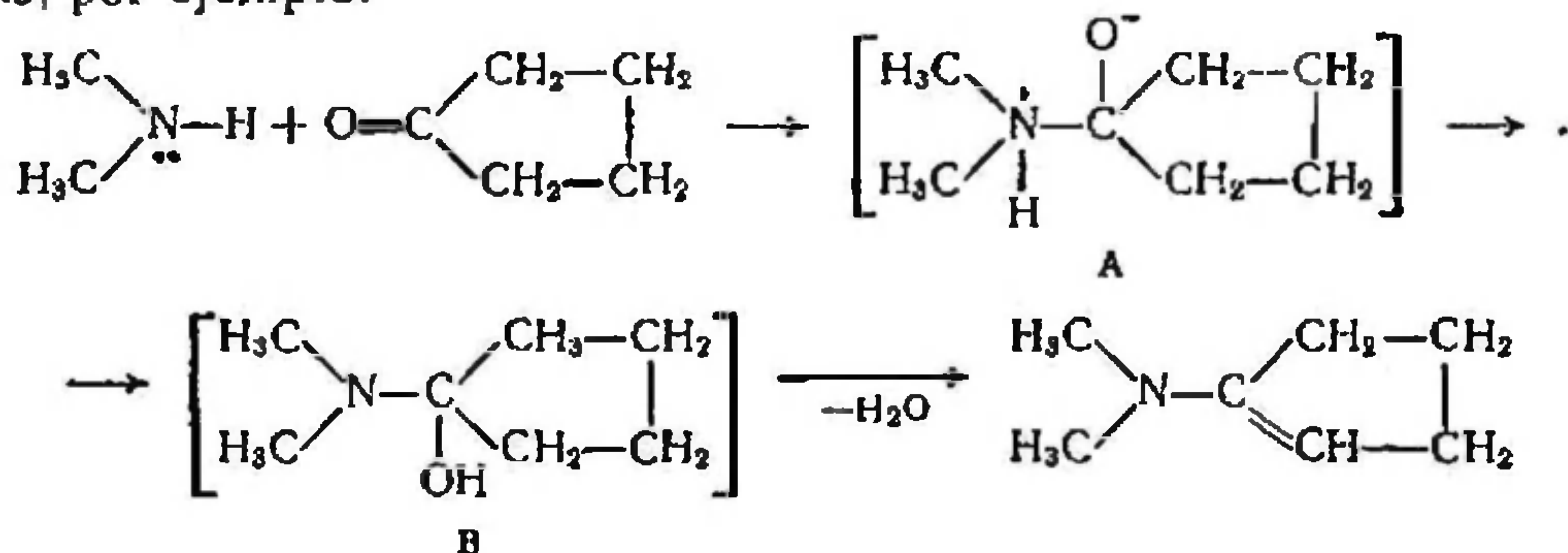
Reacción con los aldehidos y cetonas. Estas reacciones también transcurren a través de productos de adición intermedios (al igual que anteriormente, los designaremos con las letras A y B). La estabilización se efectúa por diferentes vías para las aminas primarias y secundarias (las aminas terciarias no entran en la reacción).

De las *aminas primarias* y de los aldehidos (las cetonas entran en esta reacción con más dificultad), se forman, al desprenderse el agua, las llamadas *bases de Schiff* o *iminas*:



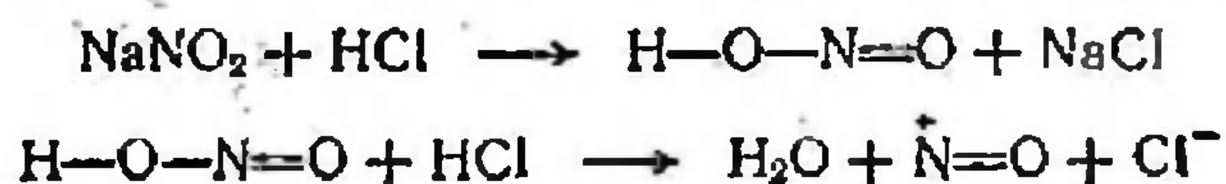
Compuestos análogos se forman en la reacción de la anilina con los aldehidos, y llevan el nombre de *anilos.*

De las *aminas secundarias* y de las cetonas, se forman *enaminas*, por ejemplo:



El producto de la adición contiene aquí un sólo átomo de hidrógeno junto al nitrógeno: en la estabilización del producto intermedio este átomo pasa hacia el oxígeno y en la formación del agua participa un hidrógeno movible que se enucentra en el átomo α de carbono.

Reacción con el ácido nitroso. En la práctica para la realización de estas reacciones se toma una sal del ácido nitroso y un ácido mineral fuerte. Se considera que se forme un *catión nitrosonio* $\overset{+}{N}{=}O$, el cual juega el papel de partícula electrofílica (similar el *catión nitronio* $\overset{+}{N}O_2$ en las reacciones de nitración).

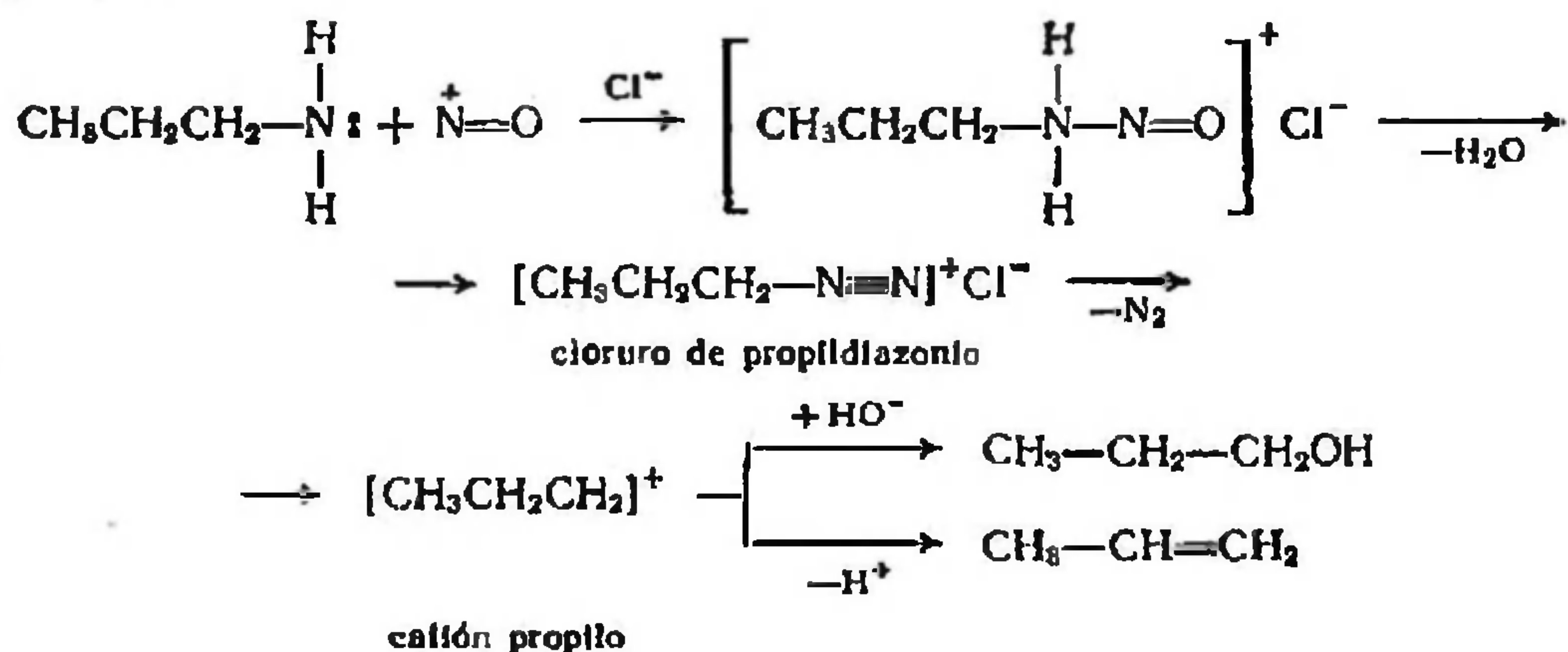


$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow H{-}O{-}N{=}O + NaCl$$

$$H{-}O{-}N{=}O + HCl \longrightarrow H_2O + \overset{+}{N}{=}O + Cl^-$$

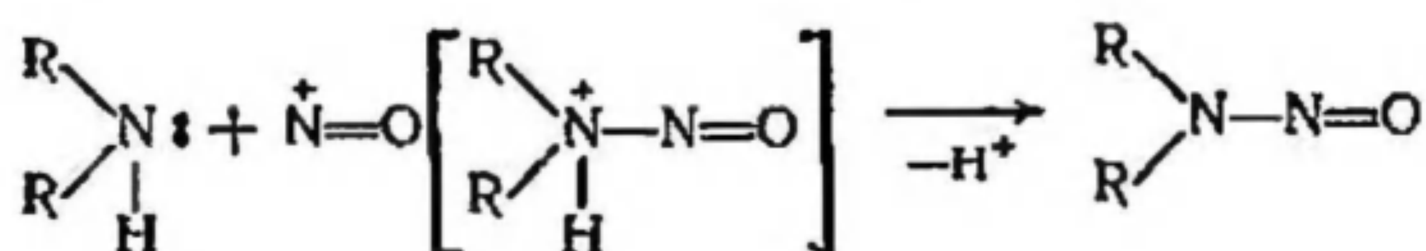
De forma similar a las reacciones expuestas, ante todo la pareja electrónica libre del nitrógeno amínico se combina con el catión nitrosonio. Los productos de adición intermedios que se obtienen, se estabilizan por distintas vías y por eso independientemente del mecanismo común para las aminas primarias, secundarias, terciarias, grasas y aromáticas, los productos finales son diferentes.

Las *aminas primarias alifáticas*, se someten a la desaminación con desprendimiento del nitrógeno y formación de los *alcoholes o hidrocarburos no saturados*. La reacción transcurre a través del diazocompuesto intermedio que se forma (en el ejemplo es el cloruro de propildiazonio), del cual se separa el nitrógeno formándose un ion carbonio. La estabilización de este último se efectúa por diferentes vías: adicionándo un anión hidroxilo (del agua), el ion carbonio se convierte en un alcohol, y perdiendo un protón se convierte en un hidrocarburo nosaturado. Por ejemplo:

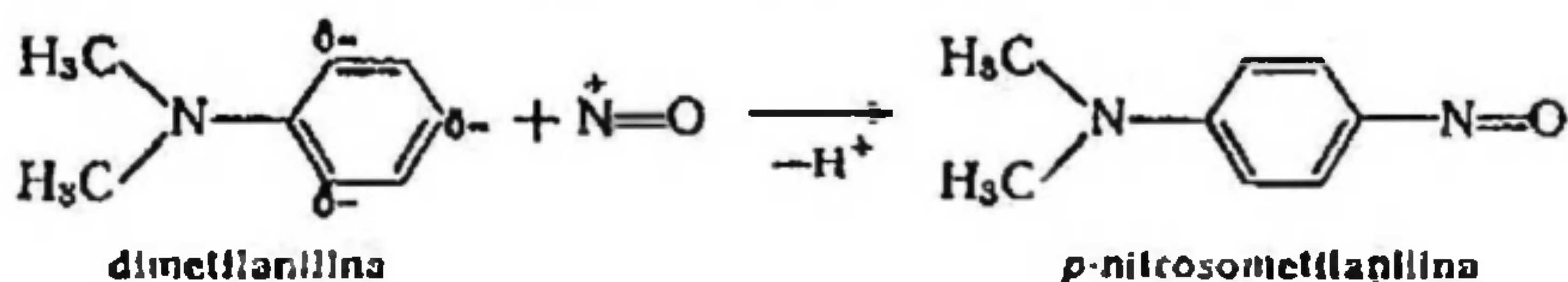


Una importancia especial tiene la reacción entre el ácido nitroso y las aminas primarias aromáticas, la cual se logra detener en la etapa de los *diazocompuestos* (véase el capítulo 16).

Las *aminas secundarias* (alifáticas y aromáticas) bajo la acción del ácido nitroso dan las N-*nitrosoaminas*:



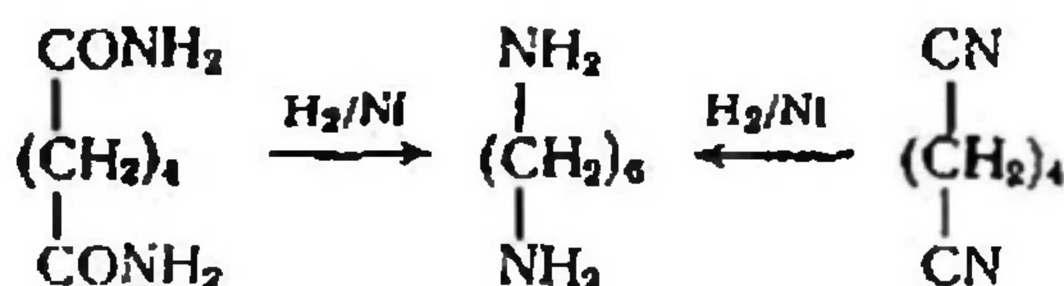
Las *aminas terciarias* de la serie grasa forman con el ácido nitroso sólo sales inestables, y las aminas terciarias de la serie aromática forman los *p*-nitrosocompuestos, por ejemplo:



Esta reacción transcurre como una sustitución electrofílica ordinaria en el núcleo aromático, que está fuertemente activado por un grupo amino terciario.

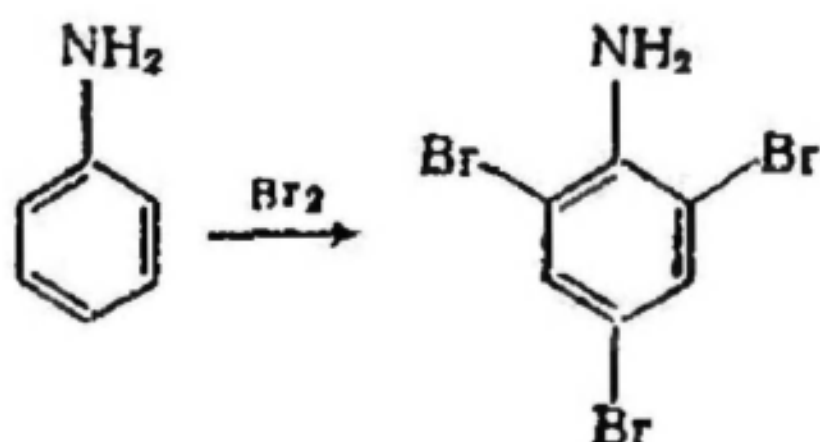
§ 127. Representantes más importantes de las aminas. Las aminas alifáticas más simples son la *metilamina*, *dimetilamina* y *dietilamina*, que encuentran uso en la síntesis de sustancias medicinales, como aceleradores de la vulcanización y de otros productos de la síntesis orgánica.

La *hexametilendiamina* $H_2N—(CH_2)_6—NH_2$ es una de las sustancias iniciales para la obtención del nylon que es un importante polímero (véase § 188). Debido a ésto la hexametilendiamina se produce en la industria en cantidades significativas mediante la hidrogenación de la amida o del nitrilo del ácido adípico:

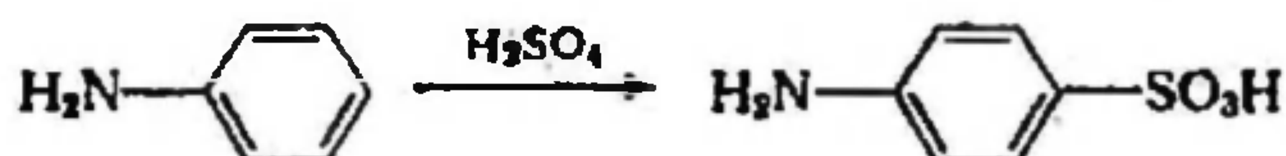


La *anilina* $C_6H_5NH_2$ es la amina aromática más importante. Se obtiene en grandes cantidades en la industria por reducción del nitrobenceno con limaduras de hierro colado en presencia de agua y pequeñas cantidades de ácido clorhídrico. Cada vez mayor importancia adquire también la reducción catalítica del nitrobenceno por el hidrógeno en la fase gaseosa. El clorobenceno puede transformarse en anilina haciendo pesar su mezcla con el amoníaco a 400 °C por un catalizador de sales cuprosas. La anilina se emplea en la obtención de colorantes, preparados medicinales, vulcanizadores y estabilizadores de las resinas, plásticos y reveladores fotográficos.

Las propiedades básicas de la anilina se debilitan por la influencia del núcleo aromático sobre el grupo amino (la constante de basicidad de la anilina es igual a $3{,}8 \cdot 10^{-10}$, mientras que para la metilamina es igual a $5 \cdot 10^{-4}$). El grupo amino a su vez ejerce influencia en el núcleo aromático: como es un sustituyente donador de electrones, ello eleva la densidad electrónica en el núcleo, facilitando así la reacción de sustitución electrofílica. La anilina adiciona con facilidad el bromo, formando, hasta al actuar el agua de bromo, la tribromoanilina:

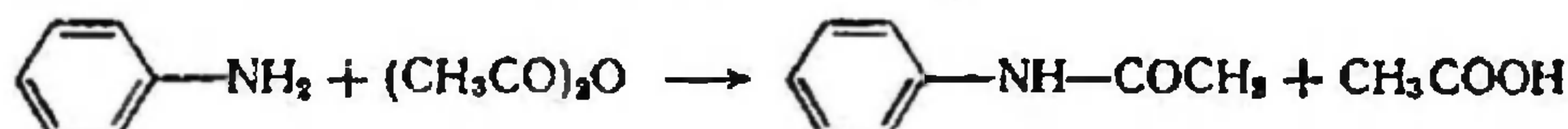


Al calentarla junto al ácido sulfúrico concentrado, se sulfona y forma el *ácido sulfanílico*, que es un producto intermedio importante en la síntesis de los colorantes y de preparados medicinales:

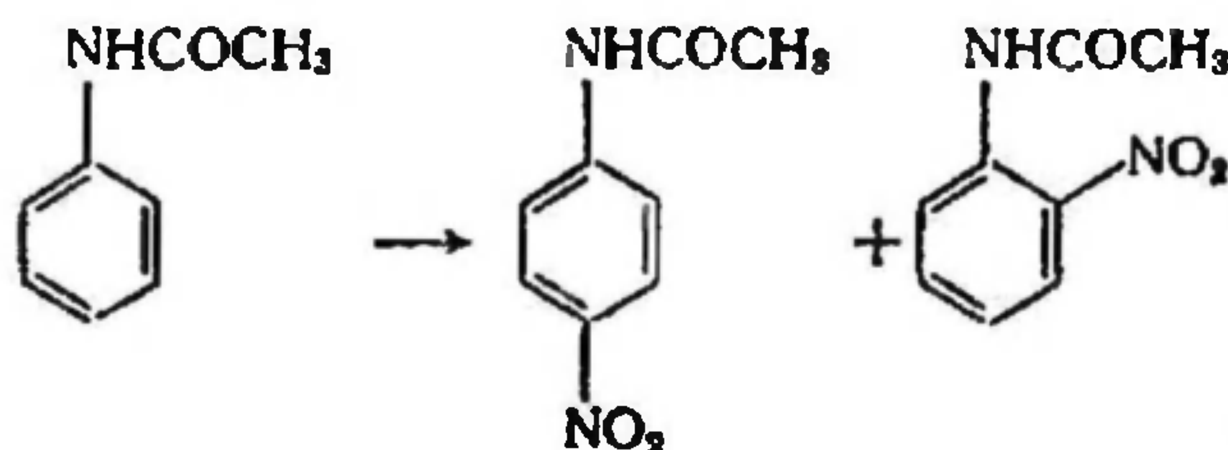


La anilina se oxida fácilmente. Por eso, al almacenarla, habitualmente oscurece, aunque en la forma pura es incolora. Al actuar el cloruro de cal sobre una solución acuosa de anilina (la solubilidad de ésta en el agua es de 3,6%), como resultado de la oxidación aparece una coloración violeta intensa. Esta reacción coloreada sirve de muestra cualitativa sobre la anilina.

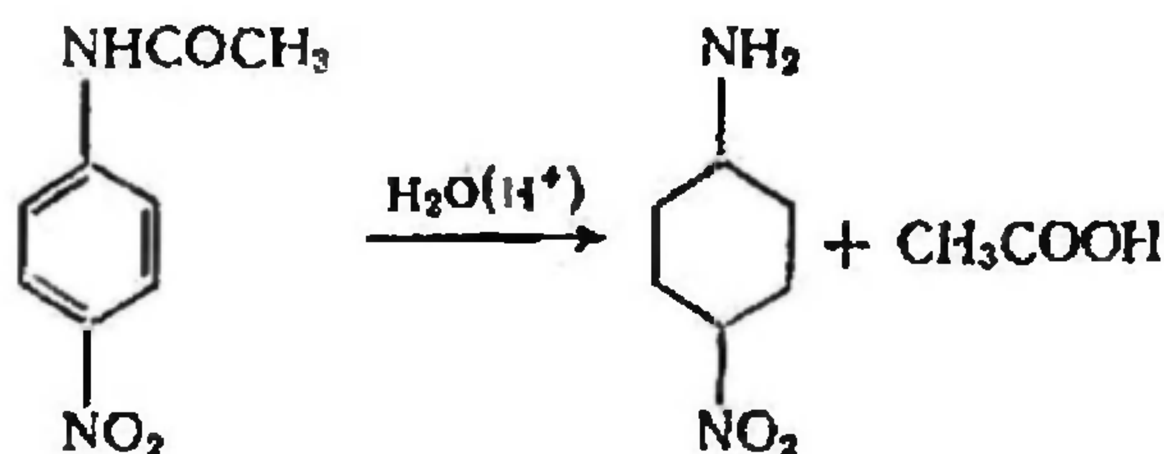
El ácido nítrico también actúa sobre la anilina como un oxidante. Por eso, antes de efectuar la nitración se realiza la *protección* del grupo amino, transformando la anilina en una amida del ácido acético, la *acetanilida*:



La acetanilida se nitra formando fundamentalmente *p*-nitroacetanilida y una pequeña cantidad de isómero *orto*:



Al calentar las nitroacetanilidas con ácidos diluidos, ellas se hidrolizan hasta *nitroanilinas*:

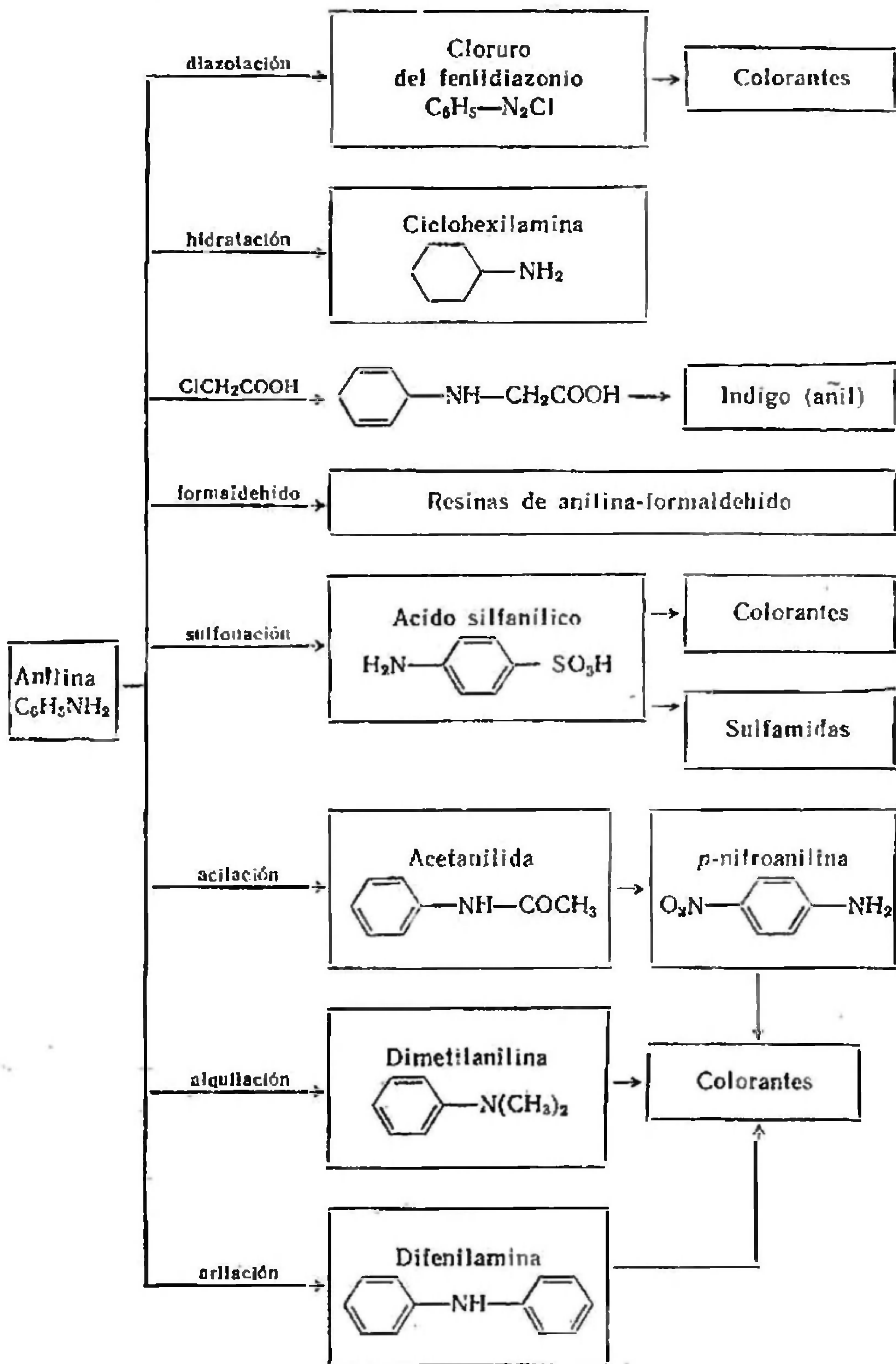


Las nitroanilinas son sustancias sólidas de color amarillo, que se emplean como productos intermedios en la síntesis de los colorantes.

La variedad de los productos, que se obtienen en la industria a partir de la anilina, demuestra el esquema 7 (pág. 336).

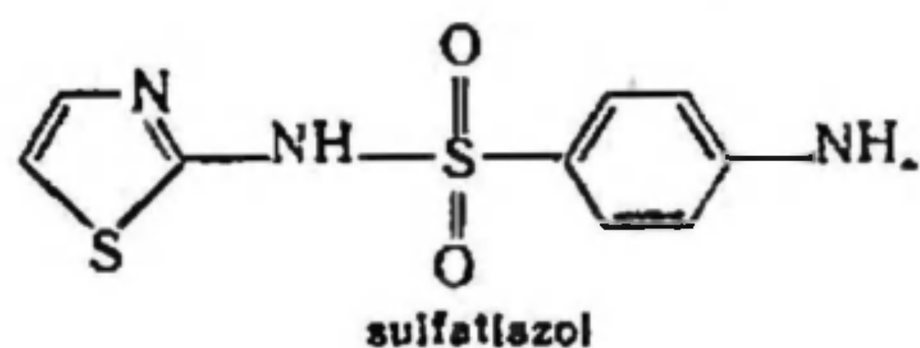
El ácido sulfanílico $HO_3S—C_6H_4—NH_2$ es una sustancia sólida, que cristalizándose en el aqua caliente se precipita en forma

Esquema 7 **Productos que se obtienen a base de la anilina**

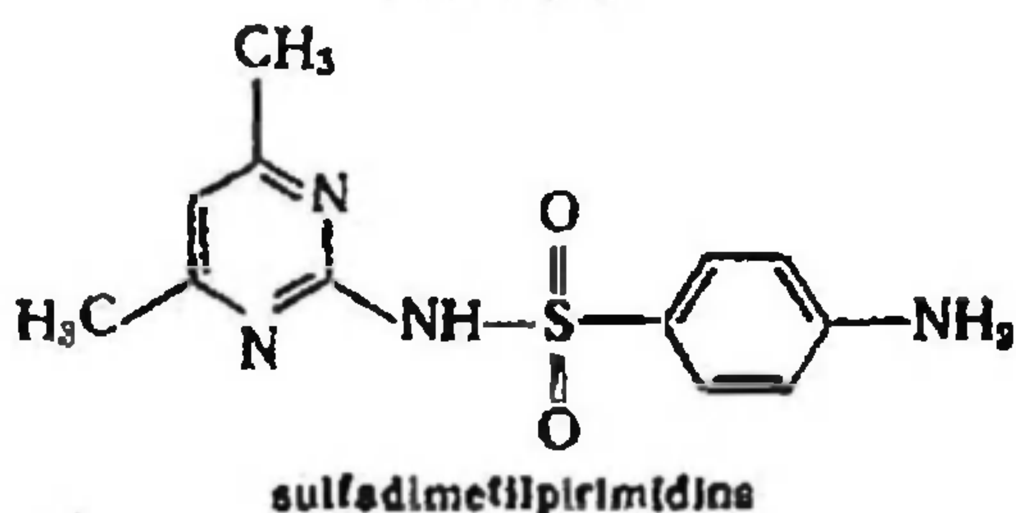


de escamitas brillantes, punto de fusión ~290 °C (se descompone). Como ya hemos mencionado, se obtiene mediante la sulfonación de la anilina. El ácido sulfanílico es una *sal interior*, ya que posee gracias al grupo amino las propiedades de una base y gracias al grupo sulfo, las propiedades de un ácido, lo que puede representarse mediante la fórmula siguiente: $H_3N^+—C_6H_4—SO_3^-$.

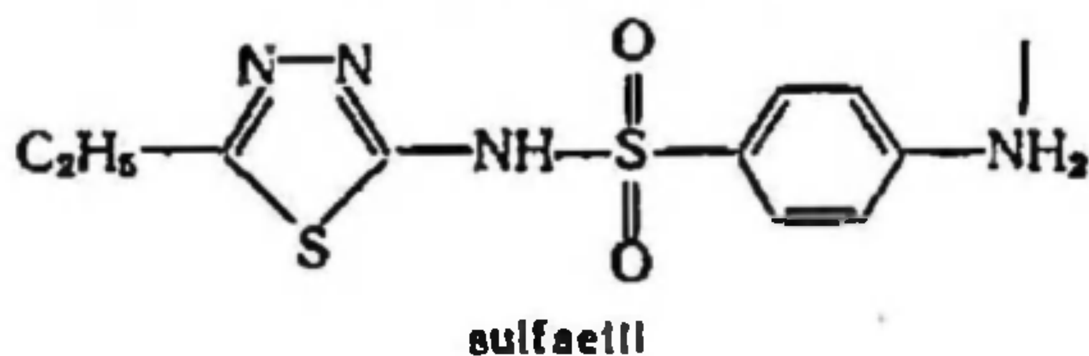
El derivado del ácido sulfanílico más importante es su amida (sulfanilamida) $H_2N—C_6H_4—SO_2—NH_2$. Esta es una sustancia cristalina incolora, poco soluble en el agua fría y soluble en la caliente, sirve de base de una clase de sustancias medicinales importante, que son las *sulfamidas*. El más simple de éstas es la propia amida del ácido sulfanílico, nombrada *estreptocida*. Son conocidos también muchos derivados de la última, que son productos de la sustitución del átomo de hidrógeno en el grupo amido por distintos radicales orgánicos:



sulfatiazol



sulfadimetilpirimidina

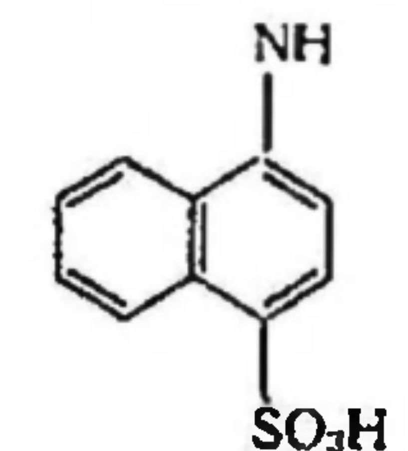


sulfaetil

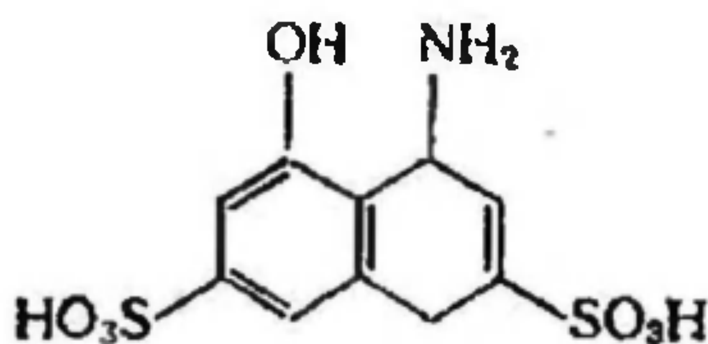
El efecto medicinal de las sulfamidas fue descubierto a principio de los años 30. Desde entonces se han sintetizado más de seis mil compuestos de este grupo, sin embargo, en la práctica se utiliza sólo alrededor de 20 preparados. En la actualidad las sulfamidas se utilizan ampliamente para curar diferentes enfermedades infecciosas como la angina, meningitis, inflamación erisipelatosa, disenteria y muchas otras. No obstante es necesario recordar que la utilización de las sulfamidas sin control puede resultar perjudicial a la salud, en particular, puede crear una grave afección en los riñones.

Las *naftilaminas* $C_{10}H_7NH_2$ existen, al igual que otros naftalenos monosustituidos, en forma de dos isomeros (α- y β-naftilaminas). Estos compuestos y, en particular, los sulfa- o hidroxiderivados tienen gran importancia como semiproductos en la síntesis de los colorantes.

La mayor parte de ellos tienen nombres triviales, por ejemplo:



ácido naftiónico
(ácido 1-aminonaftaleno-4-sulfónico)



ácido H
(ácido 1-amino-8-hidroxinaftaleno 3,6-disulfónico)

Se ha descubierto que la β-naftilamina posee acción cancerogénica (que provoca el cancer de la vejiga), por lo que en la URSS no se emplea en la industria.

La *difenilamina* son cristales incoloros, prácticamente insolubles en el agua. Se obtiene al calentar bajo presión una mezcla de anilina con el hidrocloruro de anilina:



$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}C_6H_5 + NH_4Cl$$

Las propiedades básicas de la difenilamina están expresadas más débilmente que las de la anilina. La difenilamina forma sales sólo al disolverse en ácidos concentrados. Estas sales al diluirlas con el agua se hidrolizan y se precipita una base libre. La difenilamina se emplea en la obtención de colorantes y en otras síntesis. Al oxidarse la difenilamina da una coloración azul, ésta reacción se emplea para detectar el ácido nítrico y otros oxidantes.

La *dimetilanilina* $C_6H_5N(CH_3)_2$ es un líquido cuyo punto de ebullición es 194 °C. Es un producto intermedio importante en las síntesis de los colorantes, de explosivos, y reveladores para fotografía a colores. Se obtiene de la anilina por alquilación con el alcohol metílico (pág. 326).

§ 128. Papel de los efectos electrónicos durante la sustitución electrofílica en el núcleo aromático. Teniendo conocimiento de las estructura y propiedades de los grupos funcionales principales, puede continuarse el estudio antes comenzado (véase § 47) de la orientación en la sustitución electrofílica en el núcleo aromático.

Los sustituyentes que se encuentran en el núcleo aromático pueden aumentar o disminuir la densidad electrónica en el núcleo. La influencia en el núcleo puede efectuarse por dos vías, a saber, con la ayuda de los efectos inductivos y mesómero (efecto de conjugación).

El efecto inductivo condiciona el desplazamiento de la densidad electrónica de los enlaces simples (o sea, su polarización, véase § 63).

El efecto inductivo que se revela en la atracción de los electrones por un sustituyente, se considera negativo y se denomina $-I$; la influencia que consiste en la repulsión de los elec-

trones por un sustituyente, se llama el efecto inductivo positivo $+I$. Los correspondientes sustituyentes se nombran también *aceptores de electrones* (*efecto* $-I$) *y donadores de electrones* (*efecto* $+I$). Por la fuerza y la dirección del efecto inductivo, los sustituyentes pueden distribuirse en una serie, donde el hidrógeno se considera al cero convencional de la escala, o sea, el sustituyente con el cual se compara la influencia de los demás:

efecto $-I$



$(CH_3)_3\overset{+}{N} > NO_2 > CN > CO > COOR > F > Cl > Br > I > OH > NH_2 > H$

efecto $+I$:



$H < CH_3 < C_2H_5 < iso\text{-}C_3H_7 < n\text{-}C_3H_7 < C(CH_3)_3$

El *efecto mesómero* se manifiesta en los sistemas conjugados. Este es *negativo* ($-M$), si el sustituyente *repele* los electrones del sistema conjugado, y *positivo* ($+M$), cuando el sustituyente da su pareja electrónica libre para que participe en la conjugación común.

Por el signo y la fuerza el efecto mesómero del sustituyente se distribuye en las siguientes series:



$NO_2 > CN > CO > COOH > H$

$-M$ (aceptores de electrones)



$N < Br < Cl < OCH_3 < OH < NH_2 < O^-$

$+M$ (donadores de electrones)

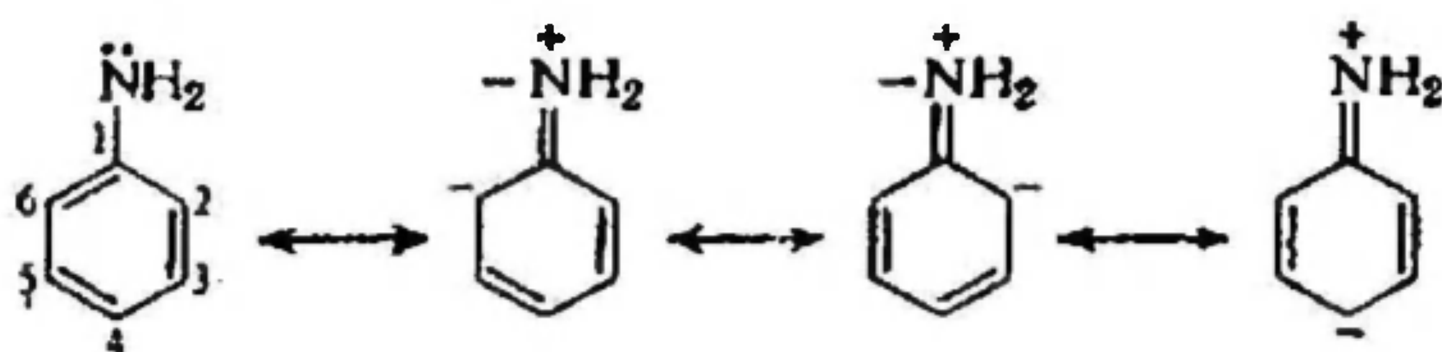
Comparando las series antes expuestas para los efectos inductivos y mesómeros, podemos ver que el signo de ambos efectos para un grupo concreto puede ser igual y diferente.

El carácter de acción orientadora del sustituyente se determina por el signo del efecto inductivo y mesómero, que éste revela. Los sustituyentes en los cuales predominan los efectos $+M$ o $+I$ pertenecen a los orientantes *orto* y *para*, los sustituyentes donde predominan los efectos $-M$ o $-I$ son orientantes *meta*.

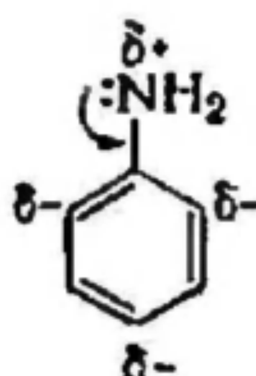
Consideremos en el ejemplo de la anilina, de qué manera las influencias electrónicas en el núcleo aromático se transmiten con preferencia en las posiciones *orto* y *para*. El grupo amino manifiesta fundamentalmente el efecto $+M$. Esto conlleva a que la densidad electrónica de la pareja electrónica libre en el átomo de nitrógeno parcialmente se desplaza hacia el núcleo aromático. El desplazamiento completo significaría la formación del doble enlace N=C. El átomo de carbono C_1 adquiriría en este caso un octeto completo debido a los cuatro enlaces que ya tiene; la vez que se encontraría perturbada la conjugación circular en el núcleo aromático. El sexteto de electrones π tendría que distribuirse en los dobles enlaces localizados y consolidados. Sin embargo, no violando las reglas de las valencias, puede imaginarse la creación de sólo dos dobles enlaces en el anillo, y un electrón obliga-

toriamente debe quedarse libre y pertenecer a uno de los átomos de carbono del núcleo bencénico.

Escribamos la fórmula común de la anilina y de las tres estructuras obtenidas después del indicado desplazamiento de estructura, que se diferencian por la disposición de los dobles enlaces y del electrón libre[1]):



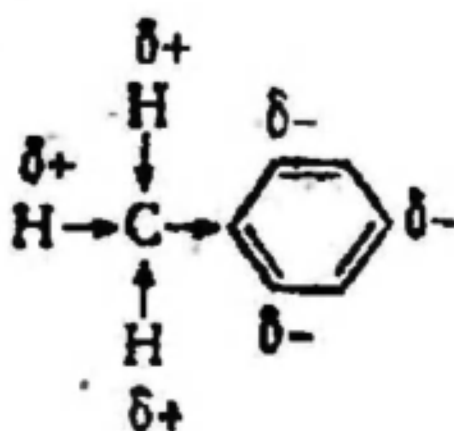
Estas fórmulas son *estructuras límites* que representan el estado mesómero de la molécula de la anilina. Esto puede representarse en una sola fórmula:



Ambos métodos de representar la distribución de la densidad electrónica en la molécula de la anilina, muestran que la carga negativa se concentra en las posiciones *orto* y *para*, o sea, precisamente allí se crean las condiciones favorables para la sustitución electrofílica.

El efecto mesómero positivo lo posee también el grupo hidroxilo. La pareja electrónica libre del átomo de oxígeno del grupo OH del fenol, entra en la conjugación con el núcleo aromático y en las posiciones *orto* y *para* se crea una elevada densidad electrónica. Lo mismo como esto ocurre en la anilina.

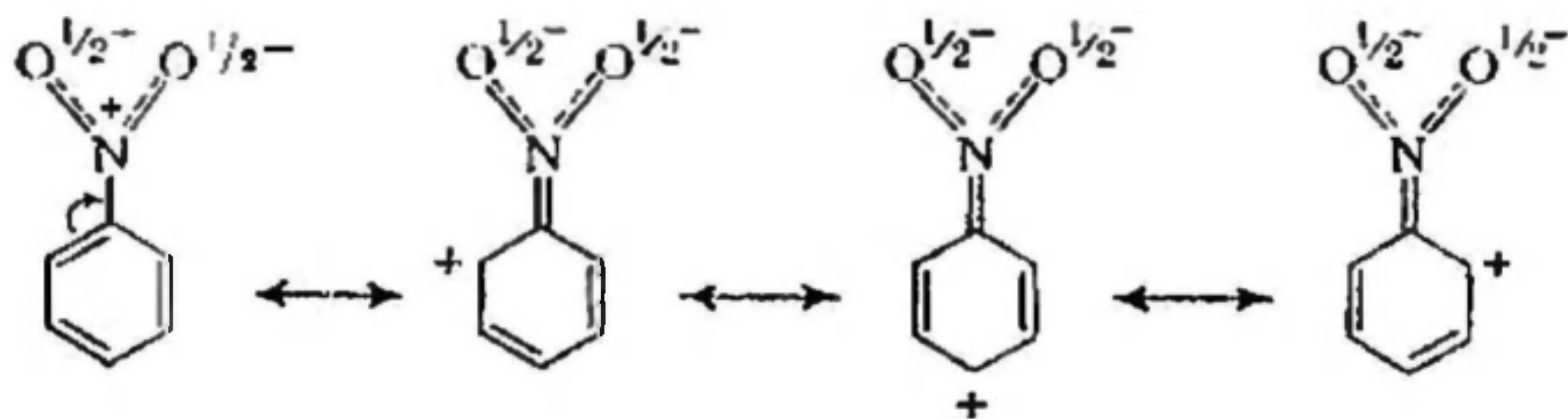
Una naturaleza diferente la tiene la acción orientadora *orto* y *para* de los grupos alquilos, aquí se revela el efecto $+I$. Como es conocido, en los enlaces H—C el átomo de carbono lleva una carga parcial negativa: una parte de la densidad electrónica recopilada en éste pasa al núcleo y se concentra preferentemente en las posiciones *orto* y *para*.



[1]) En la posición *meta* el electrón no puede introducirse; ya que entonces será imposible situar los dobles enlaces en el anillo.

Al aumentar la densidad electrónica en el núcleo, los orientantes de primer género elevan la actividad del núcleo aromático en las reacciones de sustitución electrofílica. Una excepción representan sólo los halógenos, los que a pesar de ser orientantes de primer género disminuyen la actividad del núcleo aromático. Esto se explica por la singular proporsión entre el carácter de los efectos inductivo y mesómero de los halógenos. Las halógenos al poseer un efecto $-I$ fuerte repelen los electrones del núcleo, disminuyen su densidad electrónica, lo que conlleva a la disminución de su actividad. Al mismo tiempo, debido al efecto $+M$ débil que les es propio a ellos, ocurre una transmisión parcial de la pareja electrónica libre del átomo de halógeno hacia las posiciones *orto* y *para* del núcleo aromático, lo que garantiza el hecho de que los halógenos pertenezcan a los orientantes de primer género.

El grupo nitro es un orientante *meta* típico, que repele los electrones del núcleo tanto mediante el efecto $-M$ como por el $-I$. El efecto mesómero negativo conduce aquí, a que la densidad electrónica sea extraída del núcleo, y en las posiciones *orto* y *para* aparezca una carga positiva:



En esta misma dirección actúa también el efecto inductivo del grupo nitro.

Tabla 21. **Acción orientadora de los sustituyentes**

Sustituyentes	Efectos electrónicos	Orientación de la sustitución	Influencia sobre el núcleo
		Sustituyentes de I género	
Alquilos	$+I$	*orto y para-*	Activación
Grupo amino	$+M \gg -I$	*orto y para-*	»
Hidroxilo	$+M \gg -I$	*orto y para-*	»
Halógenos	$+M < -I$	*orto y para-*	Pasivación
		Sustituyentes de II género	
Grupo nitro	$-M, -I$	*meta-*	Pasivación
Grupo carboxilo	$-M, -I$	*meta-*	»
Grupo amonio	$-I$	*meta-*	»

Otro orientante *meta* fuerte es el grupo amonio, que por su carga positiva conduce a la extracción de la densidad electrónica del núcleo por el mecanismo inductivo.

Bajo la acción de los orientantes *meta*, por consiguiente, aparece una *carga positiva* en las posiciones *orto* y *para*. En las posiciones *meta*, la densidad electrónica no disminuye con tanta fuerza, por eso la acción de los reactivos electrofílicos se dirige a estos lugares. Puesto que la densidad electrónica del núcleo está disminuida, el último tiene menor actividad en la sustitución electrofílica.

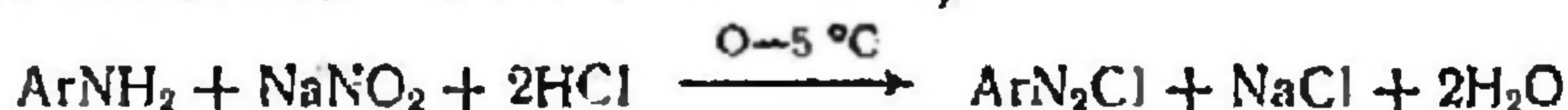
Los efectos electrónicos y la acción orientadora de los sustituyentes están expuestos en la tabla 21.

CAPITULO 16

Diazocompuestos

Los diazocompuestos $Ar—N_2X$ son sustancias orgánicas con un grupo funcional compuesto de dos átomos de nitrógeno y unido con el radical aromático y el radical inorgánico X. La estructura del grupo N_2 en los diazocompuestos la descifraremos posteriormente. El grupo de la misma composición, que tiene una estructura —N=N— y que se encuentra *entre dos* radicales orgánicos (comúnmente aromáticos), marca el comienzo de una nueva clase, la de los *azocompuestos* R—N=N—R. Los estudiaremos también en este capítulo.

§ 129. Reacción de diazotación y estructura de los diazocompuestos. El método común y más importante de obtención de los diazocompuestos, reside en la acción del ácido nitroso sobre las sales de las aminas aromáticas primarias (reacción de diazotación). En la práctica, en lugar del ácido nitroso que es inestable en estado libre, se toman su sal y un ácido mineral fuerte (clorhídrico o sulfúrico) en cantidad suficiente para que se forme la sal de la amina, se desprende el ácido nitroso de su sal y se conserve el medio ácido después de que se termine el proceso (en 1 mol de amina, 2,5—3 moles de ácido):



$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HCl \xrightarrow{0-5\ ^\circ C} ArN_2Cl + NaCl + 2H_2O$$

Los diazocompuestos casi nunca se separan en estado libre (esto es peligroso por la explosividad de los diazocompuestos secos), sino que para las futuras transformaciones, se emplea la solución directamente. Si se exige separar el diazocompuesto sólido, entonces la diazotación se efectúa en un disolvente orgánico, por ejemplo, en el alcohol, utilizando como fuente del ácido nitroso el amilnitrito $C_5H_{11}ONO$ y empleando, para acidificar, el ácido acético. Después el diazocompuesto se trata con éter para que se precipite.

Los diazocompuestos son sustancias bastante activas. Sobre la posibilidad de la existencia de los diazocompuestos en varias formas mutuamente transformables indican las siguientes propiedades.

Los diazocompuestos se disuelven con facilidad en el agua. Estas soluciones conducen la corriente eléctrica, o sea, en la solución acuosa ocurre la disociación en iones: el anión del ácido tomado para realizar la diazotación (comúnmente el Cl^-) y el *catión diazonio* $ArNH_2^+$. De esta manera, en la solución acuosa los diazocompuestos existen en forma de *sales de diazonio*. Puesto que la solución es neutral, es necesario admitir que la base de diazonio, que está contenida en la sal, posea propiedades básicas muy manifestadas [1]).

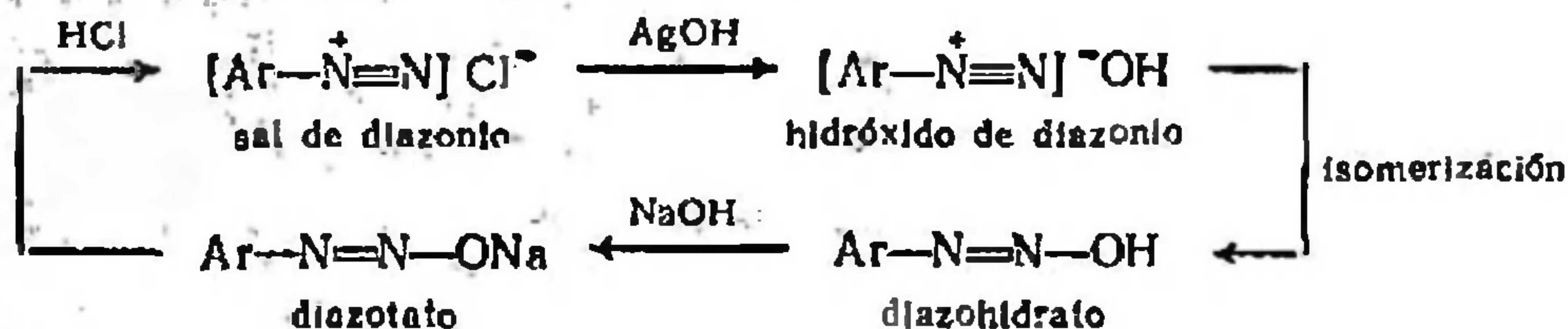
Esta conclusión se confirma con el experimento siguiente. Si la solución de la sal de diazonio se somete a la acción del óxido de plata recién preparado que contiene huellas de hidróxido de plata, entonces, se forma el hidróxido de diazonio:



La solución se hace muy alcalina, lo que no puede ser causado por AgOH que es una base muy débil. Tenemos que llegar a la conclusión que el hidróxido de diazonio ArN_2OH que se forma en esta reacción es una base fuerte. Sin embargo, dentro de poco tiempo la reacción alcalina desaparece por sí misma. Ocurre no la descomposición del diazocompuesto, como podría pensarse, sino su *isomerización*, o sea, la transformación en el *diazohidrato* que es una forma que posee propiedades de ácido débil. Al actuar los álcalis sobre los diazohidratos se forman sales, el *diazotato* ArN_2ONa, en el cual el radical ArN_2O^- juega el papel de anión. Si esta sustancia se trata con el ácido clorhídrico, entonces se puede nuevamente regresar a la sal inicial de diazonio ArN_2Cl.

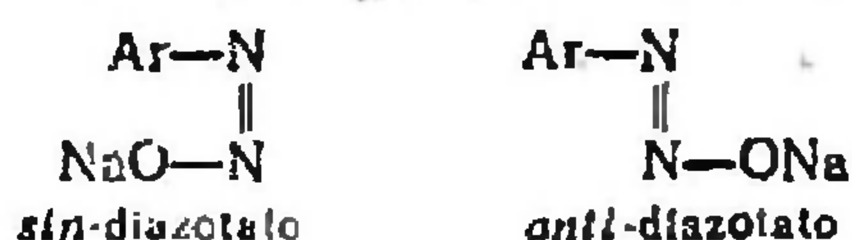
Todos estos hechos no dejan dudas de que los diazocompuestos existen en varias formas isómeras que pueden transformarse unas en otras. Como es conocido, las sustancias que así se comportan reciben el nombre de *tautómeras* y el propio fenómeno de coexistencia de varias formas isómeras en equilibrio, se denomina *tautomería*.

Durante la historia seculiar del estudio de las formas tautómeras de los diazocompuestos, muchos científicos se imaginaban de una manera diferente, cómo precisamente estas formas están estructuradas. El punto de vista moderno sobre este problema se expresa por el siguiente esquema:



[1]) Si la base de diazonio fuera débil, entonces su sal con un ácido fuerte (por ejemplo, el clorhídrico), como resultado de la hidrólisis, daría una solución acuosa ácida.

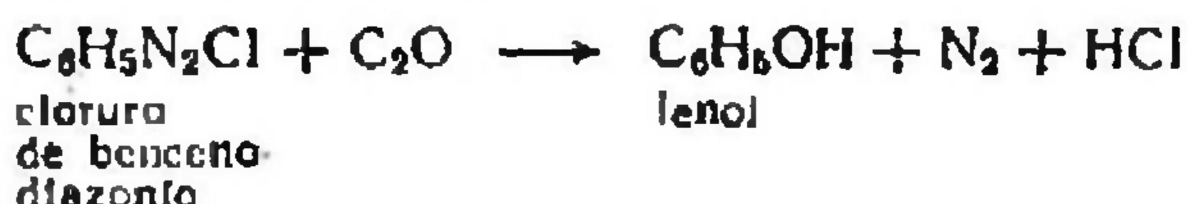
Por la teoría de Hantzsch, los diazotatos pueden existir en forma de dos isómeros espaciales, *sin*- y *anti*-diazotato:



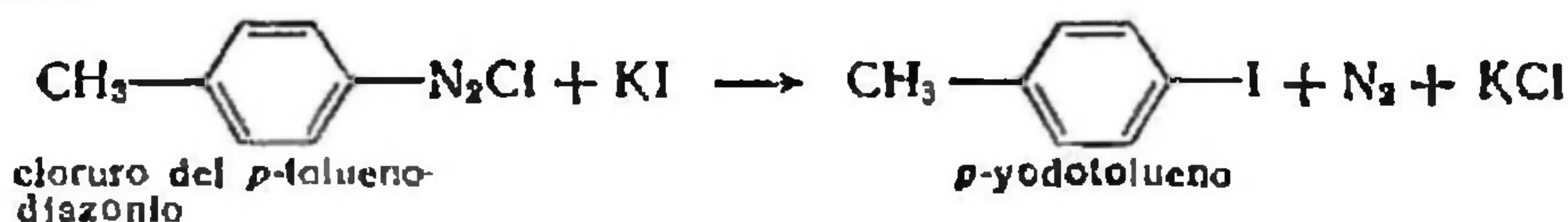
Las reacciones de los diazocompuestos se caracterizan por su gran variedad. Estas comúnmente se dividen en dos grupos: las reacciones con pérdida de nitrógeno y las reacciones sin pérdida de nitrógeno. Las primeras tienen gran importancia en la síntesis de diferentes compuestos aromáticos, los cuales sirven de fundamento de una rama completa de la industria, la de obtención de los colorantes azoicos.

§ 130. Reacciones de los diazocompuestos con pérdida de nitrógeno. Las reacciones más importantes de los diazocompuestos con desprendimiento de nitrógeno son las siguientes reacciones de sustitución.

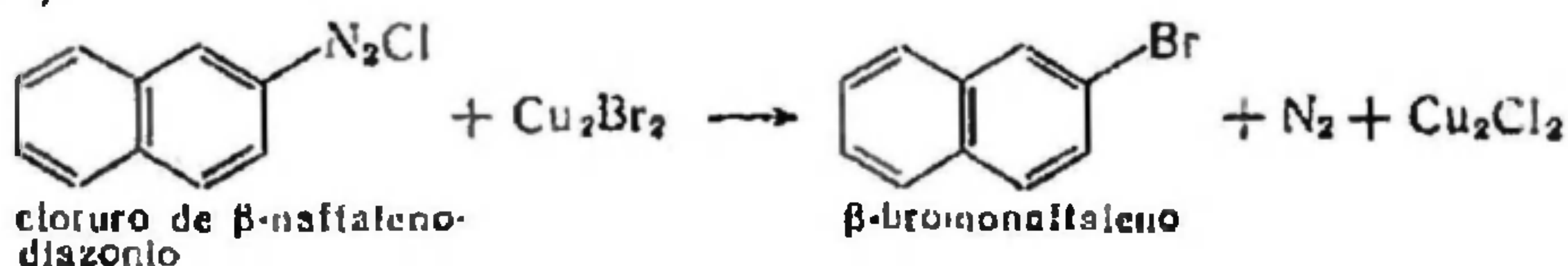
El grupo diazo se sustituye por un hidroxilo, al guardar las soluciones acuosas de los diazocompuestos, con mayor rapidez al calentarlas, formando el fenol:

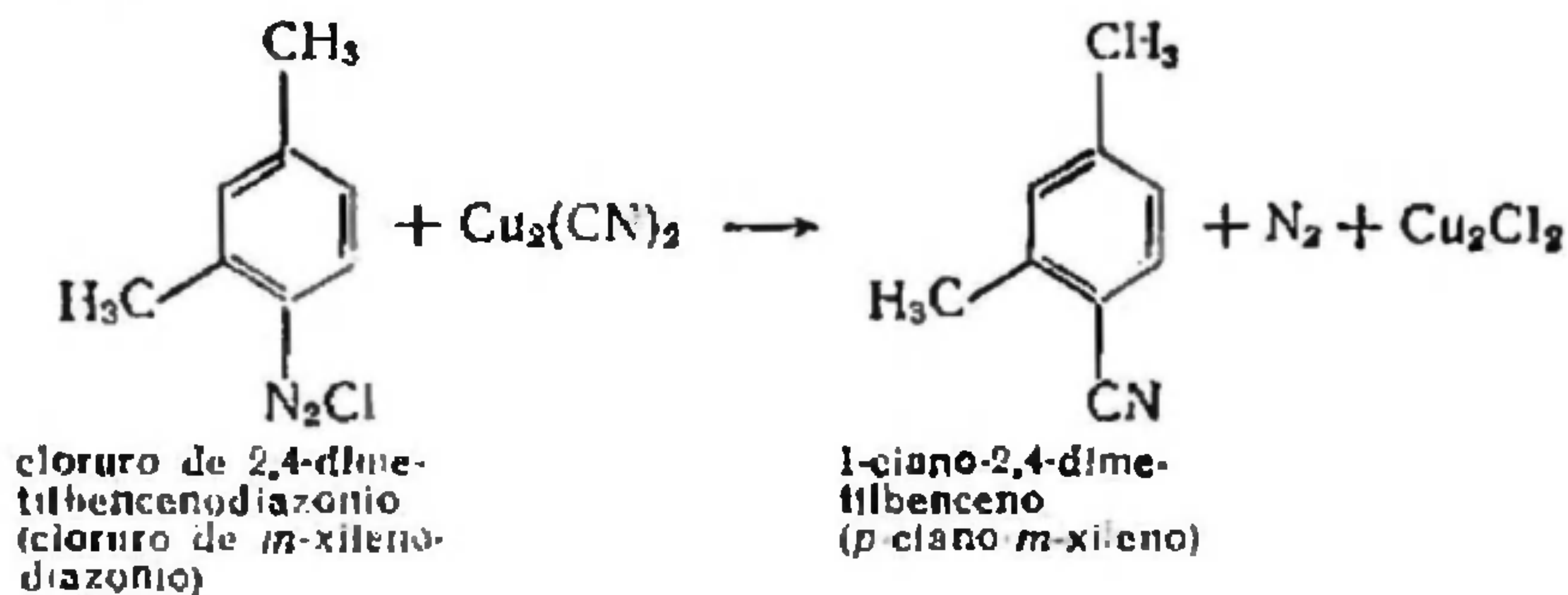


Al actuar el yoduro de potasio, el grupo diazo se sustituye por el yodo:



La sustitución de los grupos diazo por el bromo o el cloro, como también por el grupo CN, transcurre en presencia de catalizadores, que son sales de cobre monovalentes (*reacción de Sandmeyer*):



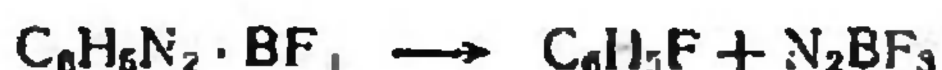


Al añadirles a las soluciones acuosas de los diazocompuestos el ácido fluobórico HBF_4, se precipita los fluoboratos de diazonio que son insolubles en el agua:



$$C_6H_5N_2Cl + HBF_4 \longrightarrow C_6H_5N_2 \cdot BF_4 + HCl$$

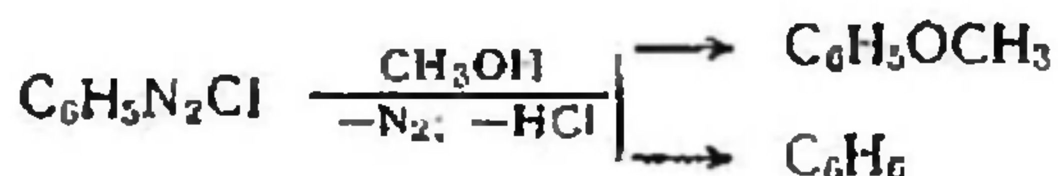
Esta reacción se emplea para separar las sales de diazonio de las soluciones. Además, los fluoboratos sirven de productos intermedios al sustituirse el grupo diazo por el fluor. La reacción transcurre mediante un cuidadoso calentamiento:



$$C_6H_5N_2 \cdot BF_4 \longrightarrow C_6H_5F + N_2BF_3$$

Puesto que el fluor es imposible de introducir en el núcleo aromático mediante la halogenación directa, esta reacción tiene gran importancia para la obtención de derivados fluorados aromáticos.

Al calentar las soluciones alcohólicas de los diazocompuestos, a la vez transcurren dos reacciones: la sustitución del grupo diazo por el radical de alcohol (formación de los éteres de los fenoles) y la sustitución por el hidrógeno (formación de los hidrocarburos):



$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[-N_2;\ -HCl]{CH_3OH} \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5OCH_3 \\ \longrightarrow C_6H_6 \end{cases}$$

En dependencia de la naturaleza del alcohol y las condiciones, la reacción se dirige preferentemente por una u otra vía.

También puede sustituirse el grupo diazo por el hidrógeno, al actuar algunos reductores débiles (ácido fórmico, sales del ácido hipofosforoso).

Por la acción de un sublimado corrosivo y polvo de cobre se forman compuestos organomercúricos:



$$C_6H_5N_2Cl + HgCl_2 + 2Cu \longrightarrow C_6H_5HgCl + N_2 + CuCl_2$$

Con la ayuda de reacciones similares, el grupo diazo se sustituye por el estaño, bismuto y antimonio. Estas reacciones fueron descubiertas por el académico A. N. Nesmeiánov y ampliamente utilizadas en la síntesis de diferentes compuestos organometálicos.

Al tratar los diazocompuestos con el sulfhidrato de potasio se forman tiofenoles:



$$C_6H_5N_2Cl + KSH \longrightarrow C_6H_5SH + KCl + N_2$$

El grupo diazo puede sustituirse también por otros grupos, por el grupo azido (acción de la azida de sodio), grupo nitro (acción de las sales del ácido nitroso en presencia de las sales cuprosas, o sea, en condiciones de la reacción de Sandmeyer), grupo aldehído CHO y por los grupos que contienen fósforo y arsénico.

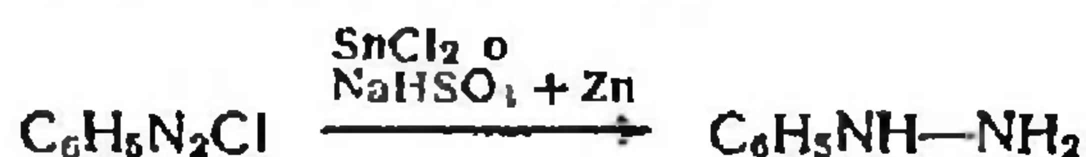
Las sales de diazonio reaccionan también con sustancias que contienen enlaces múltiples conjugados (*reacción de Meerwein*):



$$C_6H_5N_2Cl + CH_2{=}CH{-}COOH \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + N_2$$

Todo esto hace que los diazocompuestos sean productos importantes en la síntesis de los más diferentes compuestos aromáticos.

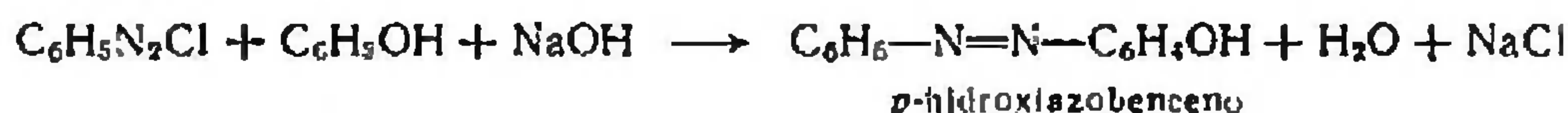
§ 131. Reacción de los diazocompuestos sin desprendimiento de nitrógeno. Una de las reacciones sin desprendimiento de nitrógeno es la *formación de las hidrazinas* por reducción de los diazocompuestos. Esta reacción está situada en la base de la producción industrial de la *fenilhidrazina*:



$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[NaHSO_3\,+\,Zn]{SnCl_2\ o} C_6H_5NH{-}NH_2$$

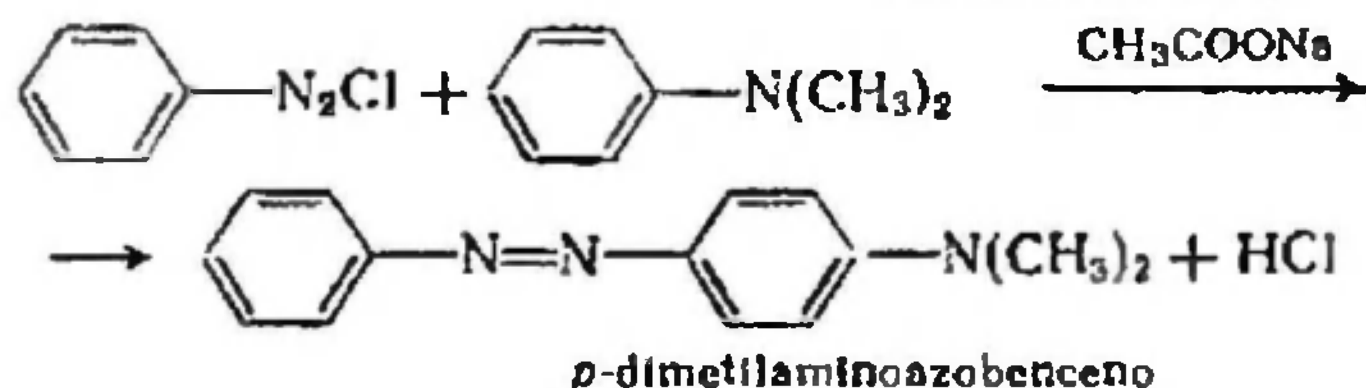
Los derivados de la hidrazina se emplean como reactivos para el grupo carbonilo (véase § 84).

La reacción más importante de los diazocompuestos sin desprendimiento de nitrógeno es la *reacción de copulación azoica*, en la cual el grupo Ar—N=N— sustituye al hidrógeno del núcleo aromático del fenol o de la amina, formando hidroxiazo- y aminoazocompuestos:



$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OH + H_2O + NaCl$$

p-hidroxiazobenceno



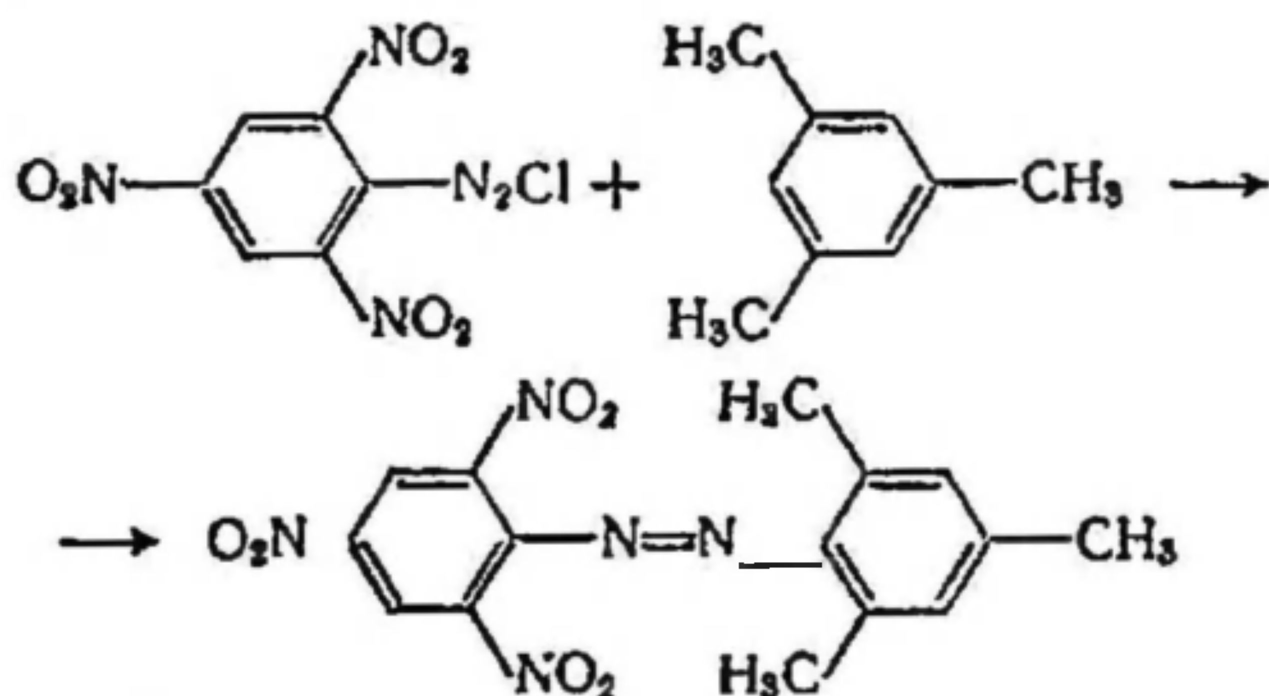
p-dimetilaminoazobenceno

Por su mecanismo, la copulación azoica pertenece a las *reacciones de sustitución electrofílica* en el núcleo aromático: gracias a la carga positiva el catión de diazonio ArN_2^+ juega el papel de partícula electrofílica. Sin embargo, ya que las propiedades electrofílicas del catión de diazonio son bastante débiles, éste entra en la reacción sólo con aquellos compuestos aromáticos, cuyos núcleos están activados por grupos donadores de electrones, o sea, el grupo hidroxilo y el grupo amino. Las aminas aromáticas y los fenoles que participan en la reacción reciben el nombre de *azocomponentes* o *de componentes azoicos* y los diazocompuestos introducidos en la reacción reciben el nombre de *diazocomponentes* o *de componentes diazoicos*. Al efectuar la reacción, tiene gran importancia la creación del medio necesario, que es alcalino débil al combinarse con los fenoles y ácido débil al combinarse con las aminas. Esto se exige para poder crear las condiciones necesarias

para que existan los azocomponentes en la forma más activa: los fenoles en forma de iones fenolatos Ar—O^-, y las aminas en forma de sales que fácilmente se hidrolizan formando bases libres que también entran en la reacción.

Las reacciones de copulación azoica transcurren en las posiciones *para* u *orto* respecto a los grupos hidroxilo y amino.

La actividad de los azocomponentes es mayor mientras más alta es la densidad electrónica en sus núcleos, por eso reaccionan con particular facilidad los fenoles poliatómicos (la resorcina y la fluoroglucina), las poliaminas y los aminofenoles. La actividad de los diazocomponentes aumenta al existir en el núcleo aromático sustituyentes aceptores de electrones, que hacen posible el aumento de la carga positiva del catión diazonio. Por eso, por ejemplo, la picramida diazotizada puede combinarse hasta con el hidrocarburo, mesitileno:



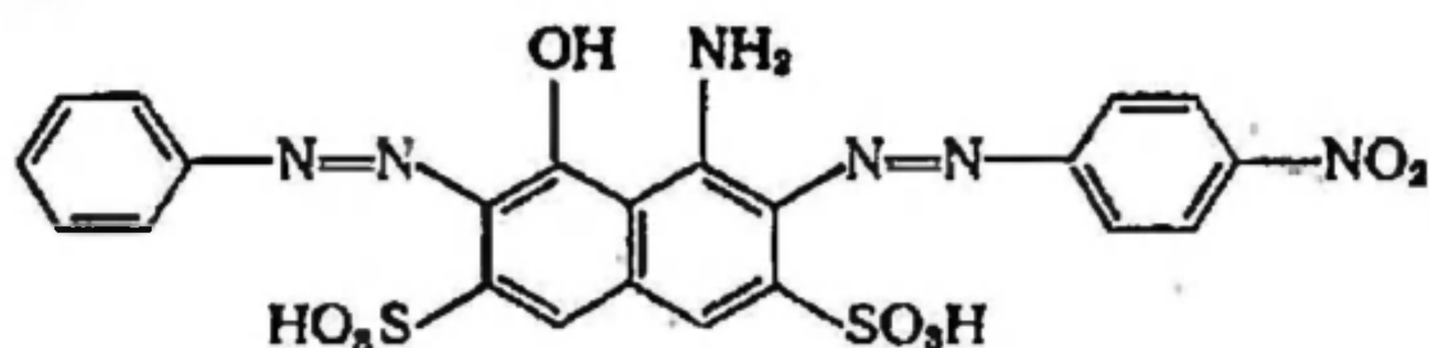
Las sustancias que se forman en las reacciones de copulación azoica, pertenecen a la clase de los *azocompuestos* aromáticos. Para éstos es característica la presencia del grupo —N=N—. Ambas valencias libres de este grupo están unidas con radicales aromáticos. La particularidad más interesante de los azocompuestos es la que todos ellos están coloreados. En dependencia de la estructura de los azo- y diazocomponentes iniciales, pueden obtenerse azocompuestos de las más variadas coloraciones. Muchas de estas sustancias poseen la capacidad de fijarse en distintos materiales, tiñéndolos a su color. Estas sustancias, llamadas *azocolorantes*, componen una clase de colorantes sintéticos muy extensa y variada por sus tonalidades, aunque no es la más importante (por la calidad de su coloración).

Ya en el siglo pasado fue notado que en las moléculas de las sustancias orgánicas coloreadas existen determinados agrupamientos de átomos, que recibieron el nombre de *cromóforos*, por ejemplo:



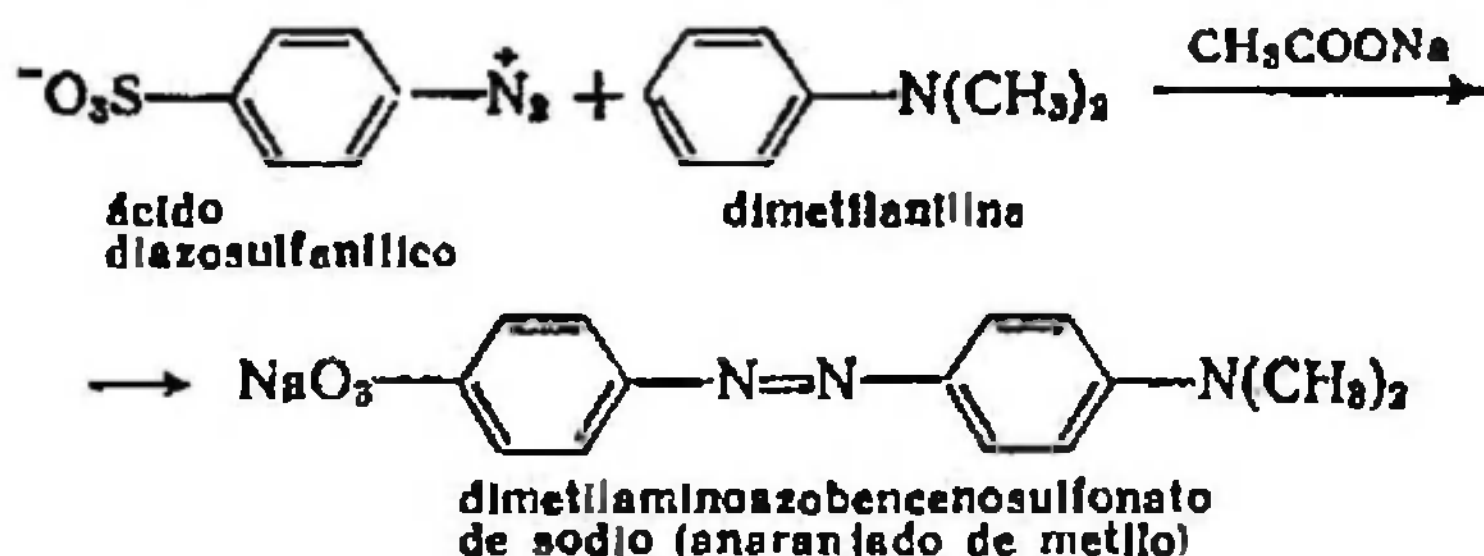
Sin embargo la sustancia coloreada puede ser un colorante sólo en el caso, en que ésta pueda fijarse en las fibras textiles. Este poder las sustancias orgánicas lo reciben de los *auxocromos* que son grupos polares fuertes que tienen como ley un carácter ácido o básico. A los auxocromos pertenecen los grupos amino, carboxilo, sulfa y oxi.

Como ejemplo de azocolorante puede servir el colorante de la serie del naftaleno azul-negro B, que se emplea para teñir las telas de lana:



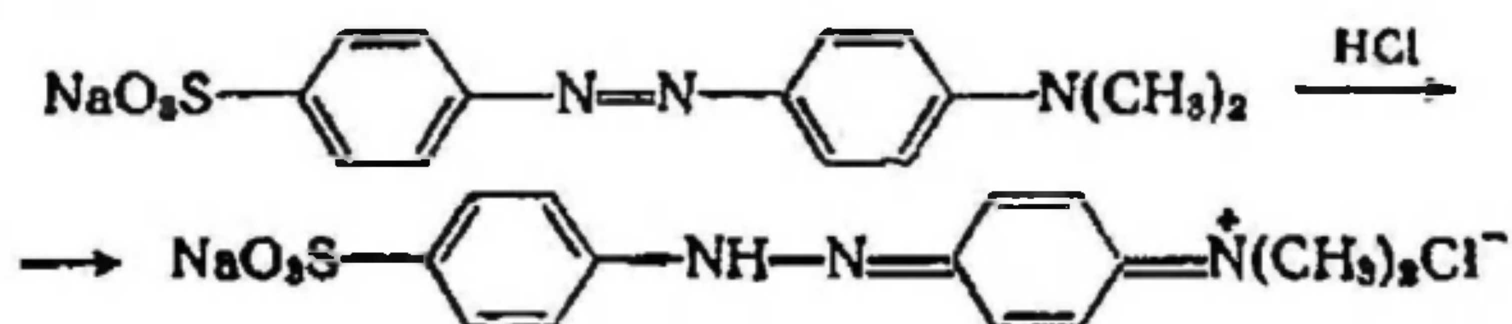
Los cromóforos aquí son los grupos azo y los auxocromos ser obtenido por copulación del ácido NW con la anilina diazotizada y la *p*-nitroanilina diazotizada.

Muchos azocolorantes pueden cambiar su coloración en dependencia del pH del medio, o sea, servir de indicadores. De un ejemplo puede servir la heliantina (anaranjado de metilo), que se obtiene del ácido diazosulfanílico y la dimetilanilina:



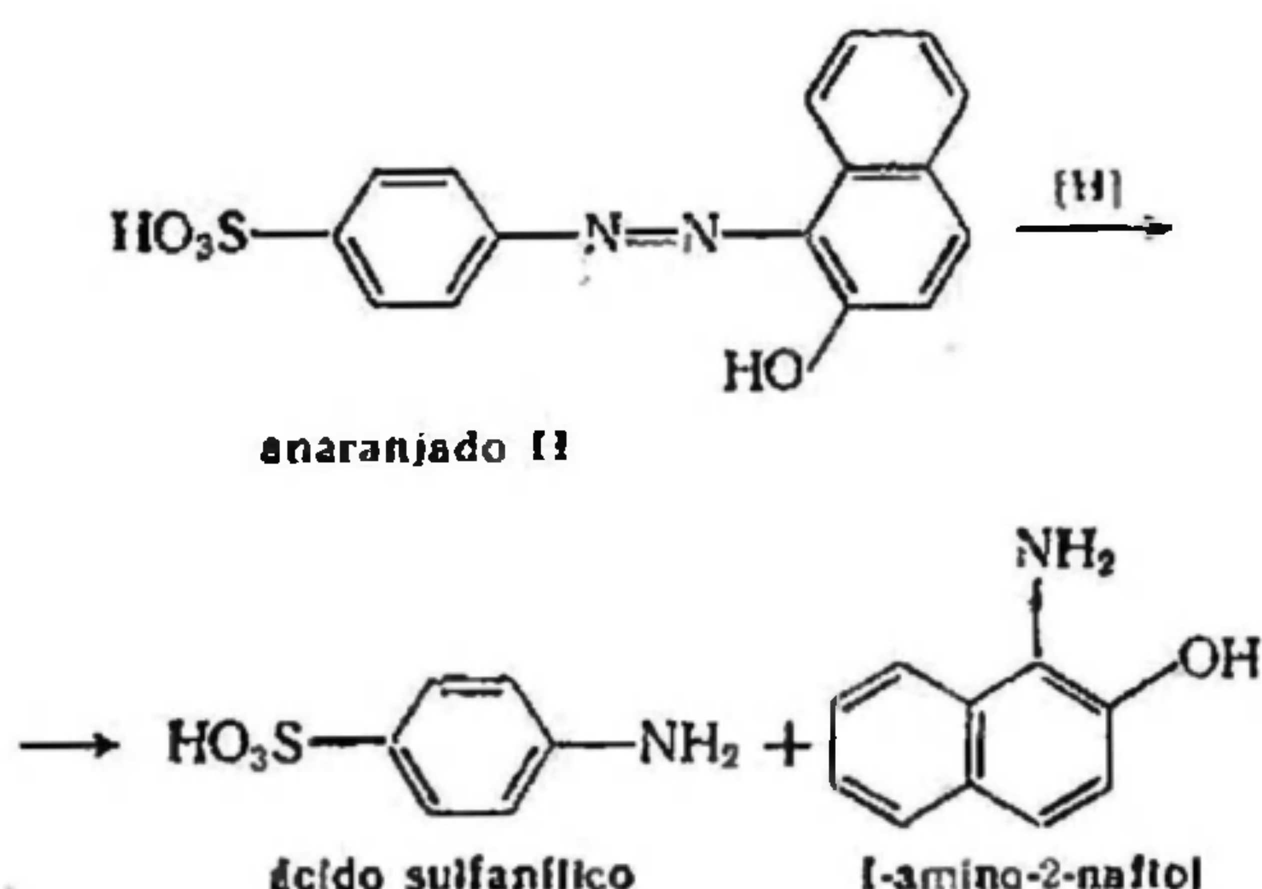
El anaranjado de metilo es una sustancia de color vivo, que se disuelve bastante bien en el agua. Su coloración cambia en dependencia del medio: en los medios alcalino y neutral tiene un color amarillo y en el ácido, color rojo. Gracias a esta propiedad, el anaranjado de metilo tiene amplia utilización en la Química analítica como indicador ácido-básico.

El cambio de coloración del anaranjado de metilo bajo la acción de los ácidos, está unido a la transformación de uno de los núcleos bencénicos a la forma *quinoide*:



Los azocolorantes (y, en general, los azocompuestos) pueden componerse por acción de reductores fuertes (cloruro estannoso

e hidrosulfito de sodio) por el enlace —N═N—, y además por el lugar en que se produce la ruptura se forman grupos aminos:

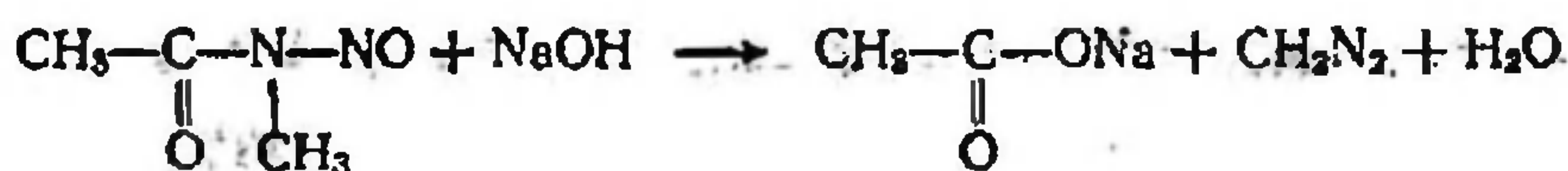


Esta reacción se emplea para obtener algunos aminocompuestos y también para determinar la estructura de los azocolorantes.

§ 132. **Diazocompuestos alifáticos.** El más simple e importante de los diazocompuestos alifáticos es el diazometano CH_2N_2. Los diazocompuestos alifáticos tienen las propiedades y la estructura completamente diferentes que los aromáticos. Antes se les atribuía la fórmula de un ciclo de tres miembros I. Sin embargo, las investigaciones electronográficas demostraron que la molécula del diazometano tiene una estructura lineal II:



El diazometano se obtiene por la descomposición de una serie de compuestos que contienen el agrupamiento $CH_3—\underset{|}{N}—NO$, por ejemplo, por la acción de un álcali sobre la N-nitroso-N-metilacetamida:



El diazometano es un gas amarillo cuyo punto de ebullición es —24 °C, extremadamente peligroso por su toxicidad y explocividad. Comúnmente se emplea en forma de solución en el éter dietílico. Gracias a la alta actividad del diazometano, existe la posibilidad de realizar muchas reacciones en condiciones suaves.

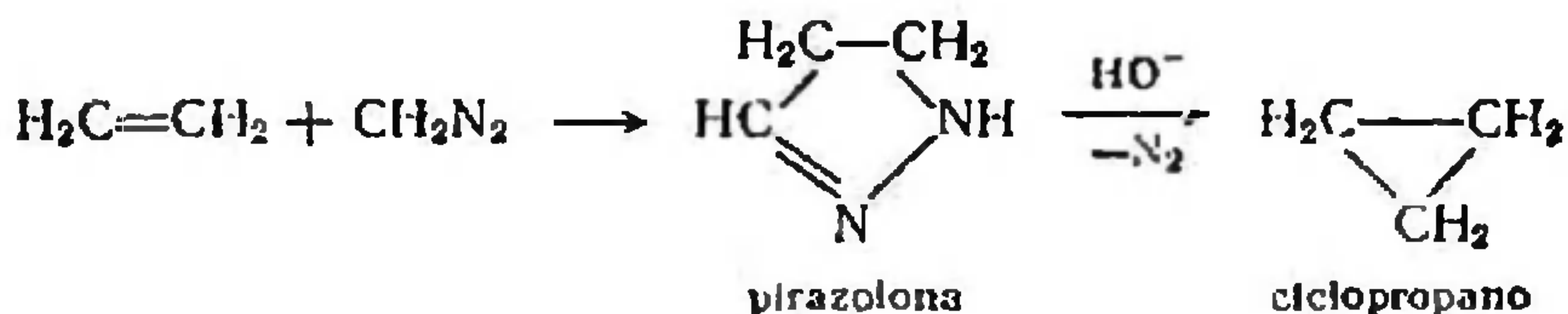
Así, el diazometano actúa sobre las sustancias que poseen carácter ácido, como *agente de metilación*:



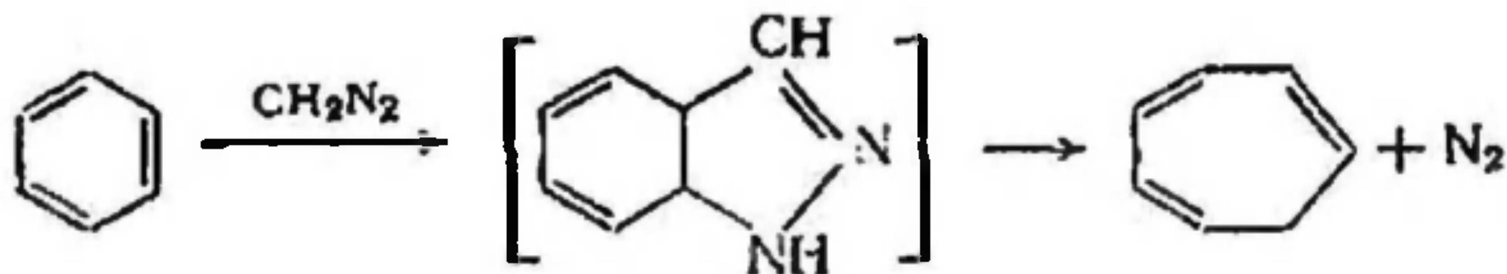


Desde luego, no existe la necesidad de metilar con el diazometano ni al ácido acético, ni al fenol, pues esto puede efectuarse por otros métodos más simples. Sin embargo para metilar los compuestos que se descomponen al calentarlos o por acción de ácidos, el diazometano es un agente ideal.

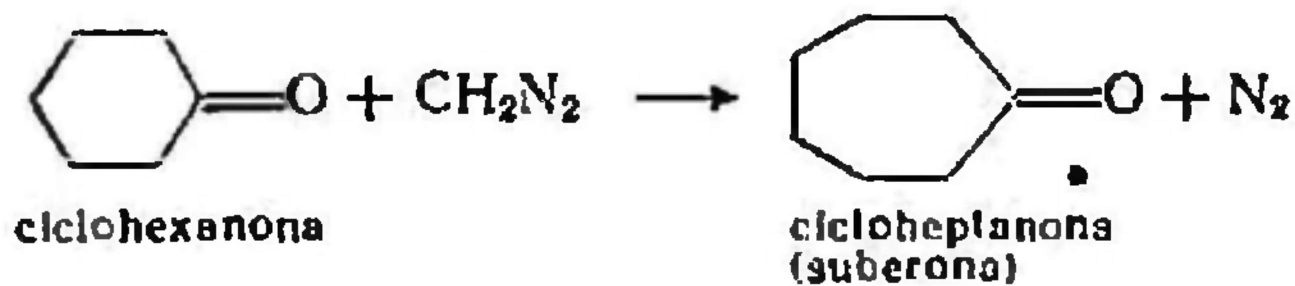
Otra capacidad interesante del diazometano es la de entrar en las reacciones con compuestos que contienen enlaces múltiples. Así, por ejemplo, del diazometano y el etileno se forma el compuesto cíclico que contiene nitrógeno, *pirazolona*, que después de la descomposición da el ciclopropano:



El benceno se comporta de forma similar a los compuestos con dobles enlaces, formando, al combinarse con el diazometano, el *cicloheptatrieno*, o sea, ocurre una ampliación del ciclo:



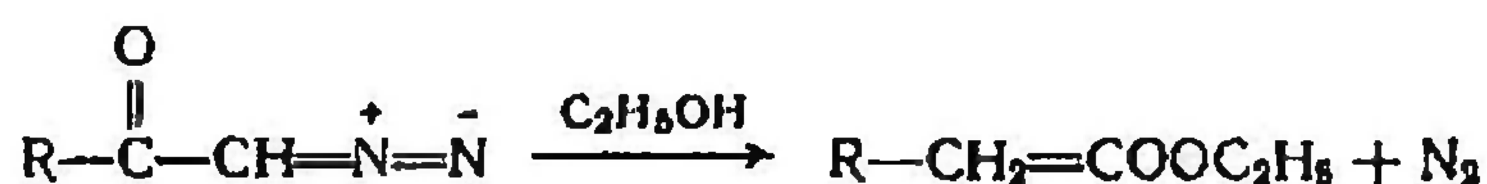
Con las cetonas cíclicas, la reacción también transcurre con ampliación del ciclo:



Al actuar el diazometano sobre los cloruros de ácidos se forman *diazocetonas*:



Al calentar la diazocetona con alcohol se forma un éster que tiene en el radical ácido en un átomo de carbono más que el tomado en la reacción del cloruro de ácido:



De esta forma, con ayuda del diazometano puede alargarse la cadena carbonada de los ácidos carboxílicos (*síntesis de Arndt—Eistert*).

Son conocidos también otros representantes de la serie de los diazocompuestos alifáticos, pero éstos no tienen uso. Alguna importancia tiene el *éster diazoacético* $C_2H_5OCOCHN_2$. Este es más estable que el diazometano, en particular, puede destilarse al vacío y hasta a presión atmosférica (punto de ebullición, 145 °C). Entra en las mismas reacciones que el diazometano.

CAPITULO 17

Compuestos organometálicos y semiorgánicos

Los compuestos orgánicos, en los cuales existe un enlace directo entre un elemento y el carbono, se ha aceptado juntarlos bajo el nombre común de *compuestos semiorgánicos.*

§ 133. Características generales de los compuestos semiorgánicos. Aparte de los elementos "organógenos" (C, H, O, N, S, Cl, Br, I, P) en la composición de las moléculas orgánicas pueden entrar también muchos otros elementos químicos.

Estos compuestos se clasifican, ante todo, por el elemento que tienen. Los derivados orgánicos de los elementos que pertenecen a un grupo del sistema periódico tienen propiedades similares, por eso ellos pueden juntarse y estudiarse conjuntamente. Así surge la clasificación natural de los compuestos semiorgánicos por los grupos del sistema periódico.

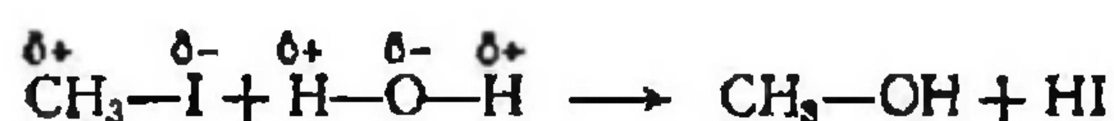
En dependencia de la estructura, se diferencian los compuestos semiorgánicos *completos*, que son los que tienen todas las valencias del elemento gastadas en el enlace con los átomos de carbono, y los *mezclados*, que sólo tienen una parte de las valencias del elemento enlazada con el carbono y las demás pérdidas en el enlace con el oxígeno, azufre, nitrógeno y con los halógenos.

Como ejemplo pueden servir los compuestos siguientes:

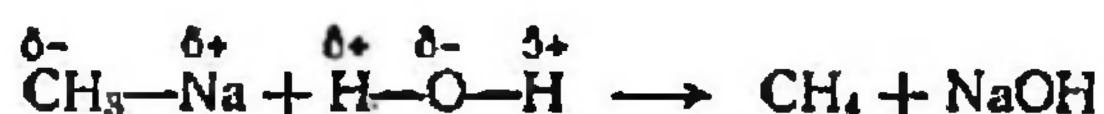
Compuestos semiorgánicos completos		Compuestos semiorgánicos mezclados	
C_4H_9Li	butillitio	CH_3MgI	yoduro de metilmagnesio
$(CH_3)_2Zn$	dimetilcinc	$CH_3P(OH)_2$ (con =O en P) . . .	ácido metilfosfónico
$(CH_3)_3P$	trimetilfosfina		
$(C_6H_5)_5P$	pentafenilfosforano	CH_3AsCl_2	metildicloroarsina

Entre los compuestos semiorgánicos puede separarse una rama muy estrecha de los *compuestos organometálicos*, que poseen una particularidad que los une, o sea, en el enlace carbono—metal, el

primero es el extremo *negativo* del dipolo, a diferencia de los enlaces C—X que antes hemos encontrado (donde X, puede ser un halógeno, O. N, S y otros), y donde la dirección de la polarización es inversa. Precisamente la existencia de una carga negativa parcial en el carbono, es lo que determina la diversidad de las propiedades de los compuestos organometálicos, o sea, su capacidad de entrar en reacciones electrofílicas y no en nucleofílicas lo que es característico a los enlaces con polarización $C^{\delta+}—X^{\delta-}$. Esta diferencia se manifiesta de un modo evidente, por ejemplo, al comparar la acción del agua sobre el yoduro de metilo y el metilsodio:



$$\overset{\delta+}{CH_3}—\overset{\delta-}{I} + \overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H} \longrightarrow CH_3—OH + HI$$



$$\overset{\delta-}{CH_3}—\overset{\delta+}{Na} + \overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H} \longrightarrow CH_4 + NaOH$$

§ 134. Compuestos organomagnésicos. Por el nombre del científico francés, Grignard, quien por primera vez investigó compuestos organomagnésicos, ellos con frecuencia se denominan *compuestos de Grignard*, y las síntesis se realizan con su ayuda, *reacciones de Grignard.*

Para obtener los compuestos organomagnésicos, se toman virutas de magnesio metálico y se cubren con éter deshidratado (absoluto), y a esta mezcla se le añaden derivados halogenados, por ejemplo, el yoduro de metilo. En el curso de la reacción el magnesio poco a poco pasa a la solución. Este proceso transcurre por el esquema:



$$R—X + Mg \longrightarrow R—Mg—X$$

El éter no es en esta reacción un simple disolvente. El forma con los compuestos organomagnésicos complejos de composición $RMgX \cdot 2(C_2H_5)_2O$, nombrados *eterátos.*

El problema del estado real de los compuestos organomagnésicos en la solución etérea no está completamente resuelta, pero sus reacciones de forma bastante satisfactoria se representan por la fórmula habitual de los compuestos organomagnésicos mezclados (halogenuros de alquilmagnesio) RMgX.

Los compuestos organomagnésicos no se separan de las soluciones en que fueron obtenidos, las síntesis se realizan añadiéndole a esta solución segundo componente de la reacción. El oxígeno del aire oxida fácilmente los compuestos organomagnésicos, para prevenir la oxidación se utilizan los vapores de éter que desplazan el aire.

Los compuestos organomagnésicos, por ser representantes típicos de las sustancias organometálicas, poseen la correspondiente polarización del enlace $C^{\delta-}—Mg^{\delta+}$. Esto se expresa con la capacidad de entrar en reacciones de sustitución (reacción *1*) y

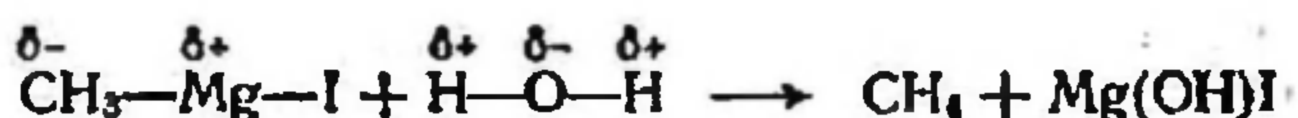
de adición (reacción *2*):





Las reacciones más importantes de los compuestos organomagnésicos son las siguientes.

1. Con el agua, los compuestos organomagnésicos forman hidrocarburos:



Este es un ejemplo de reacción de sustitución, en la cual el átomo de carbono que lleva una carga parcial negativa, se combina con el hidrógeno, o sea, con el extremo positivo del dipolo que se encuentra en el agua.

De manera análoga transcurren las reacciones con otros compuestos que contienen hidrógeno movible, en particular, con los alcoholes, ácidos y aminas:



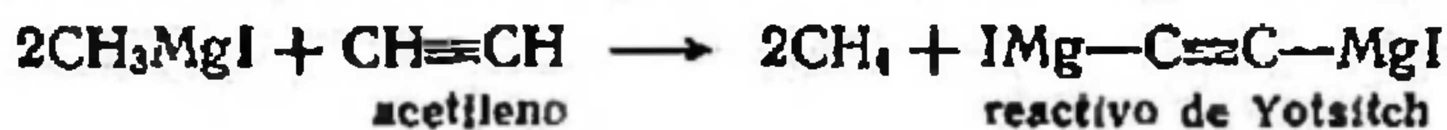


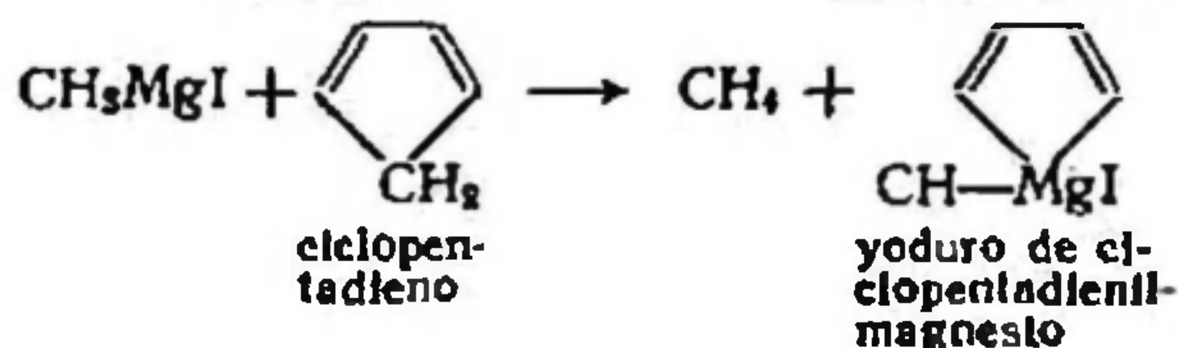


En todas estas reacciones junto a los hidrocarburos, se forman compuestos de magnesio en forma de sales, que no tienen importancia en la práctica.

Esta reacción se emplea en la Química analítica. El *método de determinación del hidrógeno activo según Chugáiev — Tserevitinov* está basado en ella. Como reactivo se emplea una solución de yoduro de metilmagnesio CH_3MgI. En las reacciones con compuestos orgánicos que contienen hidrógeno movible (alcoholes ROH, aminas RNH_2 y RNHR), se desprende 1 mol de metáno por 1 equivalente de hidrógeno activo. Midiendo el volumen de metano que se desprende por la acción del exceso de CH_3MgI y sabiendo la pesada de sustancia que contiene hidroxilo o amina, puede contarse la cantidad de grupos hidroxilos o aminos que contiene esta sustancia.

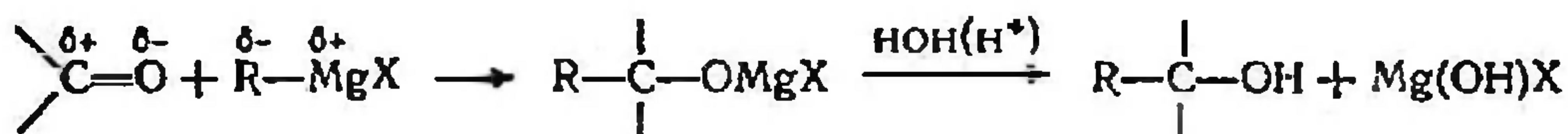
2. La reacción con el hidrógeno movible, que se encuentra en el átomo de carbono, transcurre por el mismo esquema general que la reacción antes estudiada. En este caso, sin embargo, presentan interés los productos que contienen magnesio, por ejemplo:



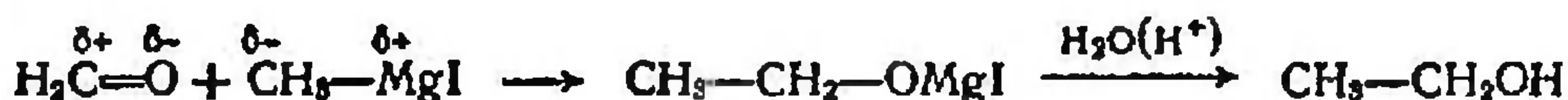


Los compuestos que se obtienen en estas reacciones, contienen el magnesio unido al carbono. Son compuestos organometálicos auténticos, que entran en todas las reacciones que les son características.

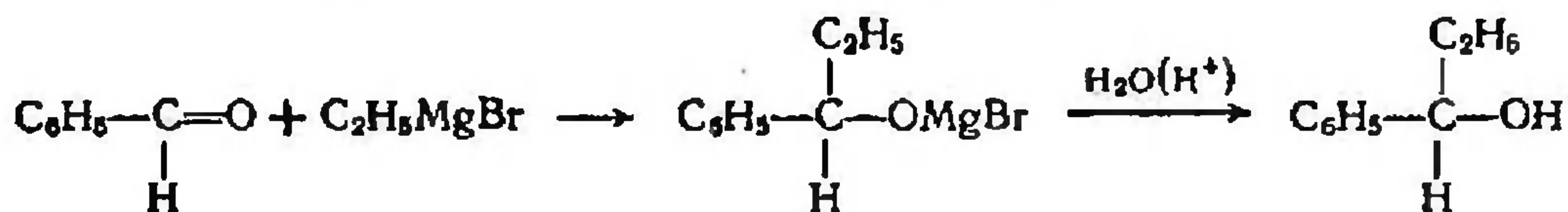
3. Adición de los compuestos organomagnésicos a los enlaces múltiples polarizados. Muy interesante es la adición a los compuestos carbonílicos con la formación de alcoholes. El radical hidrocarbúrico R, que tiene una carga negativa parcial en el compuesto organomagnésico, juega en esta reacción el papel de reactivo nucleofílico, adicionándose al carbono carbonílico, y el radical MgX se une al oxígeno:



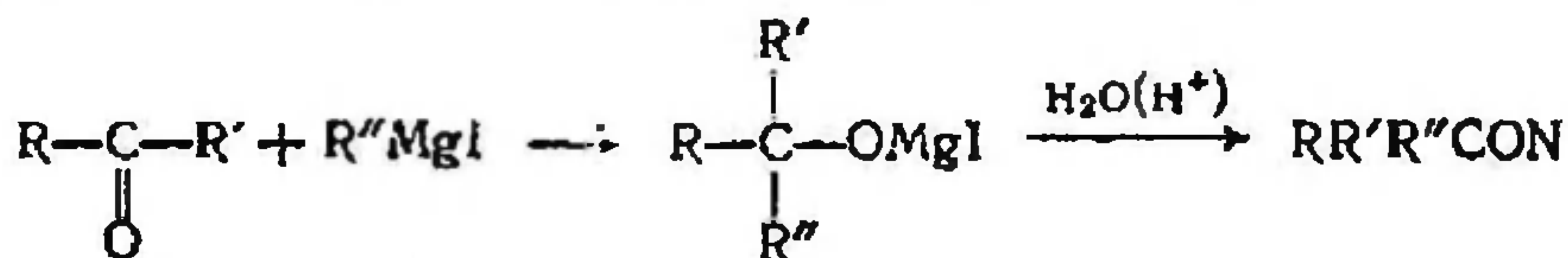
En dependencia del carácter del compuesto carbonílico que se utiliza en la reacción, pueden ser obtenidos alcoholes diferentes por su estructura. Del formaldehído se obtienen *alcoholes primarios*

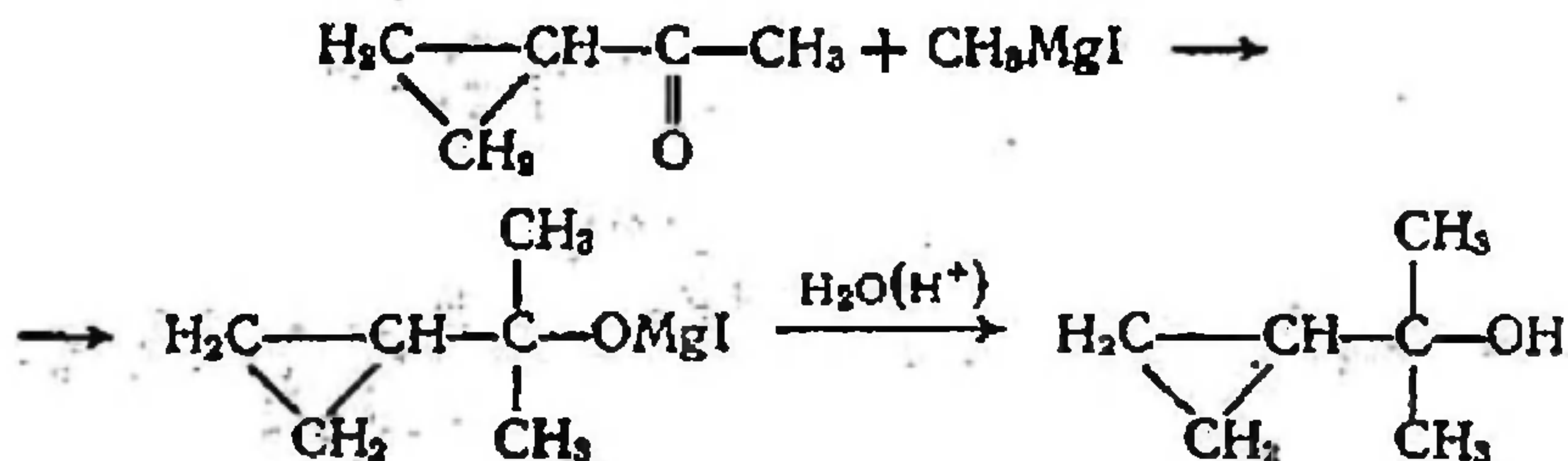


de otros aldehídos se obtienen *alcoholes secundarios*



de las cetonas se obtienen *alcoholes terciarios*:

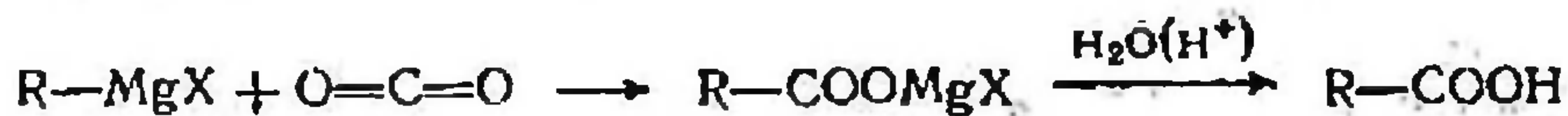




Los ejemplos citados demuestran que en la composición de los alcoholes así obtenidos, pueden entrar radicales alifáticos, cíclicos y aromáticos.

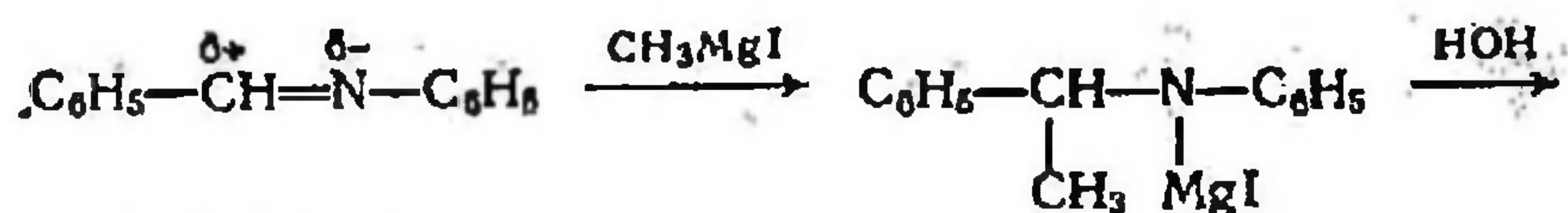
En lugar de compuestos organomagnésicos en estas síntesis pueden emplearse también compuestos orgánicos del litio y del sodio.

El papel de compuesto carbonílico puede desempeñar también de dióxido de carbono O=C=O. Al reaccionar con éste, los compuestos organomagnésicos forman sales de ácidos carboxílicos, que luego pueden convertirse en los ácidos correspondientes:

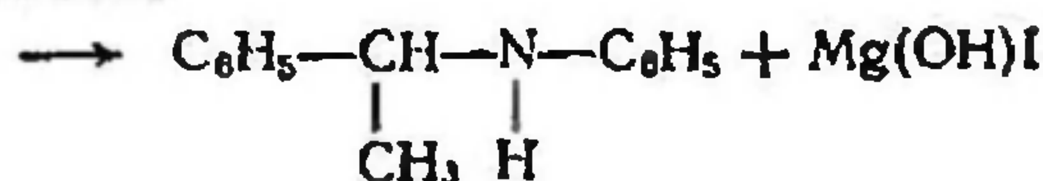


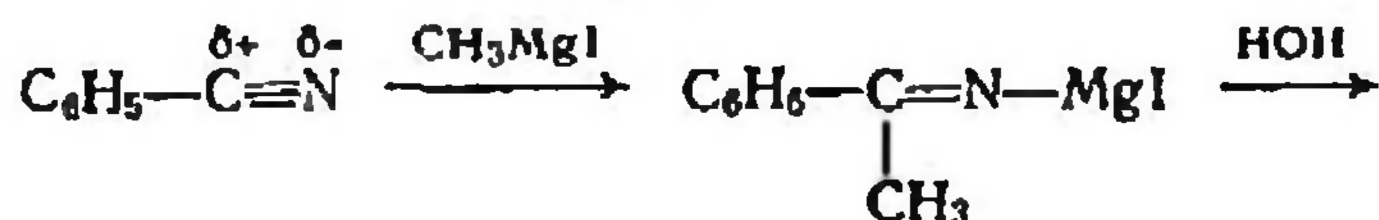
$$R{-}MgX + O{=}C{=}O \longrightarrow R{-}COOMgX \xrightarrow{H_2O(H^+)} R{-}COOH$$

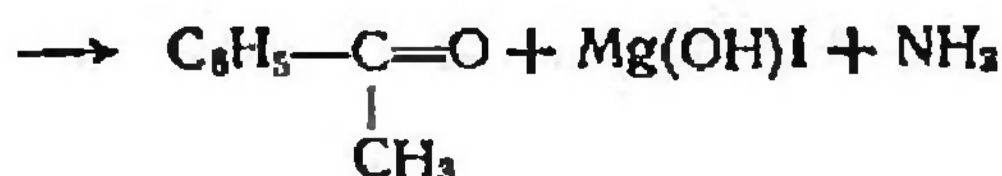
Por el tipo de reacciones con los compuestos carbonílicos interaccionan las sustancias con enlaces múltiples >C=N— y —C≡N, pues, en el primer caso se obtienen aminas y en el segundo, cetonas:



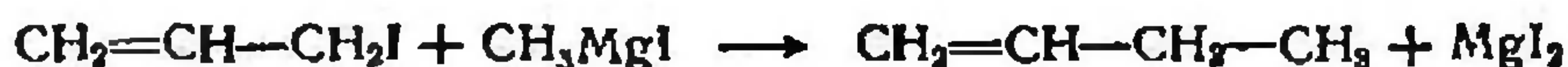
benzalanilina
(base de Schiff)







4. Con los derivados halogenados los compuestos organomagnésicos reaccionan por el tipo de reacción de Wurtz, formando hidrocarburos:

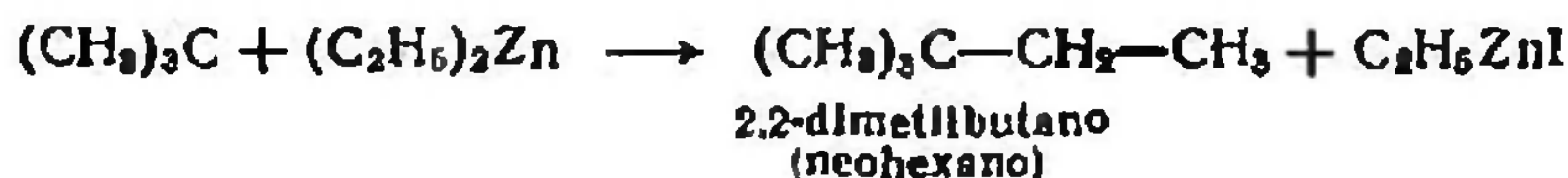


$$CH_2{=}CH{-}CH_2I + CH_3MgI \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + MgI_2$$

Los alcoholes, cetonas, y ácidos obtenidos por la reacción de Grignard, pueden servir de sustancias iniciales en la síntesis de muchas otras sustancias orgánicas. En ésto se determina el importante papel de los compuestos organomagnésicos en la síntesis orgánica.

Hasta el descubrimiento de los compuestos organomagnésicos en la síntesis de los alcoholes se utilizaban ampliamente los compuestos organocíncicos. Las síntesis con ayuda de los compuestos organocíncicos, fueron elaboradas por A. M. Bútlerov y sus discípulos. En estas síntesis se empleaban compuestos organocíncicos completos de composición R_2Zn.

Utilizando la reacción entre el dimetilcinc y el cloruro de acetilo, Bútlerov en el año 1864, sintetizó el primer representante de la serie de los alcoholes terciarios, el trimetilcarbinol. Otra reacción de los compuestos organocíncicos utilizada en la escuela de Bútlerov, conduce a los hidrocarburos:



$$(CH_3)_3C + (C_2H_5)_2Zn \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH_3 + C_2H_5ZnI$$

2,2-dimetilbutano
(neohexano)

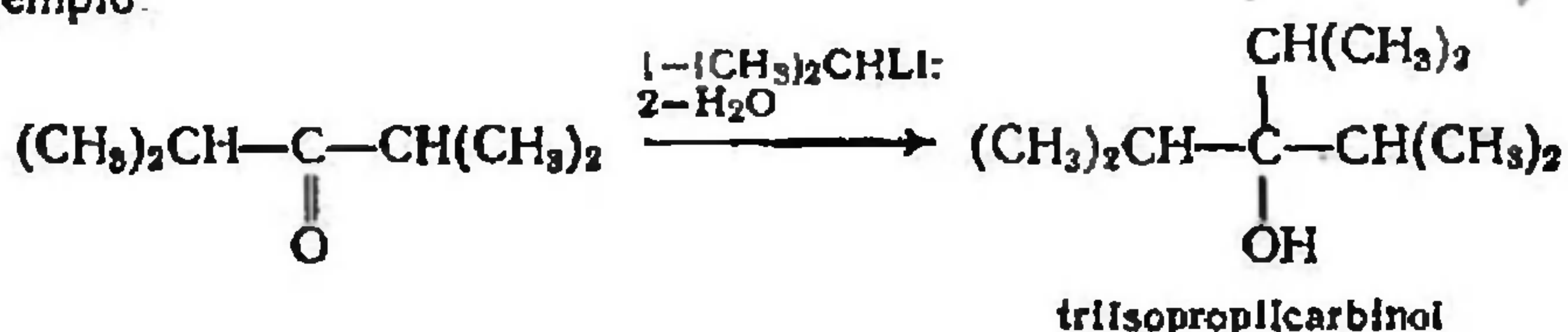
Los compuestos del litio, sodio, y potasio entran en las mismas reacciones que los compuestos organomagnésicos. Sin embargo, para la extremada sensibilidad de estos compuestos al oxígeno del aire (¡inflamación espontánea!) y a la humedad, es menos conveniente trabajar con los compuestos orgánicos de los metales alcalinos, que con los compuestos organomagnésicos. Por esto, ellos se emplean sólo en aquellos casos, cuando se exigen compuestos con reactividad elevada.

La gran actividad química de los compuestos orgánicos de los metales alcalinos es la consecuencia de que el enlace carbono-metal tiene en ellos un carácter iónico. En las reacciones de estos compuestos participan carbaniones del tipo CH_3^-, $C_6H_5^-$, etc. La actividad de los compuestos orgánicos de los metales alcalinos crece para los metales por separado en el orden siguiente:



$$Na < K < Rb < Cs$$

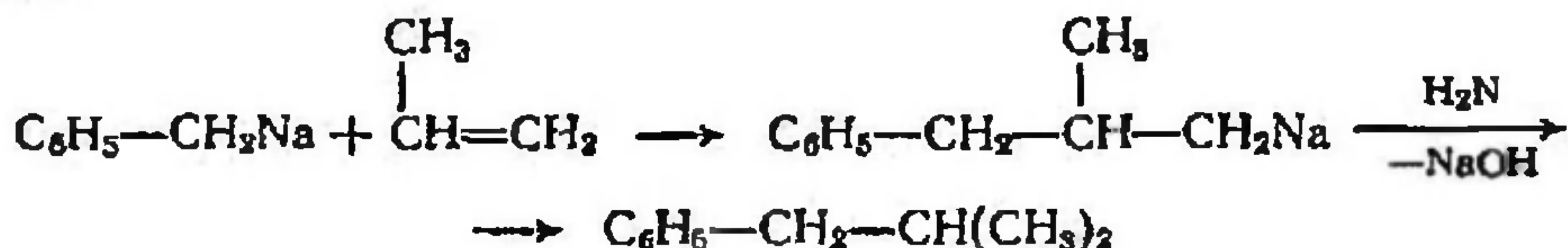
Los compuestos organolíticos se emplean en la síntesis de los alcoholes muy ramificados, que no pueden obtenerse por la síntesis organomagnésica, por ejemplo:



$$(CH_3)_2CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow[2-H_2O]{1-(CH_3)_2CHLi} (CH_3)_2CH{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH(CH_3)_2}{|}}{C}}{-}CH(CH_3)_2$$

triisopropilcarbinol

La elevada reactividad de los compuestos orgánicos de los metales alcalinos, se revela también en su capacidad de adicionarse el doble enlace carbono-carbono:



$$C_6H_5{-}CH_2Na + \overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H{-}CH_2Na \xrightarrow[-NaOH]{H_2N} $$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$$

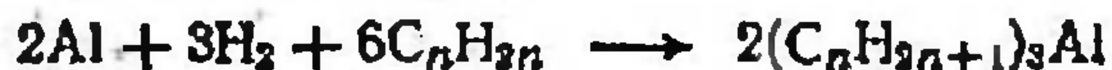
§ 135. Compuestos organoalumínicos. Los compuestos trialquílicos del aluminio R_3Al eran conocidos ya en el siglo pasado. Sin embargo, éstos atrageron la atención sólo después que el químico alemán Ziegler descubrió el método directo simple de la obtención de éstos a partir del aluminio metálico, el hidrógeno y los hidrocarburos etilénicos (1955):



$$2Al + 3H_2 + 6C_2H_4 \xrightarrow{100\,°C;\ 80\ kgf/cm^2} 2(C_2H_5)_3Al$$

Los trialquilaluminios simples son líquidos que se inflaman espontáneamente en el aire. Con ellos sólo puede trabajarse en una atmósfera de gas inerte (nitrógeno).

Los compuestos organoalumínicos en las últimas dos décadas se convirtieron de sustancias bastante raras "exóticas", en productos muy importantes en la técnica moderna. Esta rama continúa desarrollándose rápidamente, se entregan cientos de patentes sobre métodos de obtención y empleo de los compuestos organoalumínicos. En la síntesis industrial de los trialquilaluminios se emplea la reacción de Ziegler:



$$2Al + 3H_2 + 6C_nH_{2n} \longrightarrow 2(C_nH_{2n+1})_3Al$$

Los compuestos del tipo $RAlCl_2$ y R_2AlCl se forman al actuar los halogenuros de alquilo sobre el aluminio metálico en la autoclave:



$$3RCl + 2Al \longrightarrow RAlCl_2 + R_2AlCl$$

Los trialquilaluminios obtuvieron una gran importancia en una serie de ramas. Estos se utilizan como catalizadores de los procesos de polimerización. Con su ayuda se obtiene el polietileno de baja presión y otros poliolefinas, los cauchos butadiénicos e isoprénicos.

Para la síntesis de los alcoholes superiores del etileno y el trietilaluminio, se obtienen los trialquilaluminios superiores



$$(C_2H_5)_3Al + 12CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (C_{10}H_{21})_3Al$$

Esquema 8 Utilización de los trialquilaluminios

- Trietilaluminio $(C_2H_5)_3Al$
  - $CH_2{=}CH_2$ → R_3Al
    - Ni → Olefinas
    - O_2; H_2O → Alcoholes
    - CO_2; H_2O → Acidos carboxílicos
  - electrólisis en un cátodo plúmbico → Tetraetilplomo $(C_2H_5)_4Pb$
  - CH_3CHO → Etilacetato $CH_3COOC_2H_5$
  - sales de metales → Compuestos organometálicos
  - acetona → Oxido de mesitilo $CH_3{-}C({=}O){-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3$
  - mezcla de $TiCl_3$ y $TiCl_4$ → Catalizadores de la polimerización

que mediante la oxidación con el oxígeno del aire se transforman en alcoholato de aluminio, que se descompone por el agua en hidróxido de aluminio y un alcohol superior:



Los alcoholes superiores se emplean en la obtención de los reactivos de flotación, que se utilizan para el enriquecimiento de los metales no ferrosos, para la producción de sustancias detergentes sintéticas y con muchos otros objetivos importantes.

De los trialquilaluminios se obtienen ácidos grasos superiores:

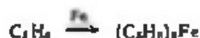


Estos ácidos también se utilizan en la producción de sustancias detergentes. A diferencia de los ácidos que se obtienen por oxidación de las parafinas, los ácidos sintetizados con ayuda de los compuestos organoalumínicos, tienen una cadena *no ramificada*, al igual que los que entran en la composición de las grasas. En el futuro esto puede resultar muy importante en la síntesis de las grasas alimenticias.

Por el esquema 8 pueden observarse los usos de los trialquilaluminios más ampliamente (véase la pág. 359).

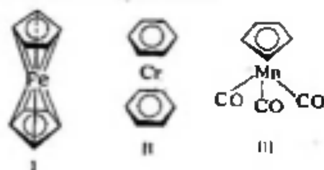
§ 136. Compuestos orgánicos de los metales de transición. Metales de transición se nombran, aquellos metales, en los cuales ocurre un restructuración de los niveles *d* interiores, después que se halla completado el nivel *s* con mayor número cuántico. Los metales con números atómicos del 21 al 30 (del escandio hasta el cinc), del 39 al 47 (del itrio hasta la plata) y del 71 al 80 (del lutecio hasta el mercurio), pertenecen a los metales de transición. Muchos de estos elementos forman compuestos orgánicos de estructura no ordinaria.

Como ejemplo de compuestos de este género puede servir el diciclopentadienil-hierro o *ferroceno*. Este tiene una composición $C_{10}H_{10}Fe$ y son cristales de color herrumbroso (punto de fusión, 174 °C). El ferroceno hierve sin descomponerse a 250 °C y es soluble en los disolventes orgánicos. El ferroceno puede obtenerse haciendo pasar los vapores del ciclopentadieno por polvo de hierro a 300 °C:



El ferroceno posee las propiedades de un compuesto aromático, se acila por el método de Friedel — Crafts, se sulfona, no se descompone al calentarlo con HCl concentrado o con una solución de NaOH al 10%. Las propiedades del ferroceno no son comunes

a los compuestos organometálicos, ya que éstes son consecuencia de su estructura peculiar (fórmula I).



Las estructuras de tipo similar obtuvieron el nombre de "sandwich" (del inglés *sandwich*, emparedado) en este caso el átomo de hierro está cubierto por encima y por debajo por ciclos ciclopentadienilicos. Esta estructura del ferroceno se ha confirmado por el análisis roentgenoestructural y también por los datos espectroscópicos.

En el estudio del ferroceno y sus derivados, A. N. Nesmejánov y sus discípulos han hecho un gran aporte.

Son conocidos análogos del ferroceno que contienen en lugar de hierro, coballo o niquel, como son el *diciclopentadienil-coballo* y el *diciclopentadienil-niquel*. Una estructura parecida en forma de sandwich, la tiene el *dibenceno-cromo* (fórmula II).

El *tricarbonilo de ciclopentadienil-manganeso* (fórmula III) se emplea como un aditivo antidetonante para elevar el indice de octano del carburante. Es menos venenoso que el tetraetilato de plomo. Sin embargo el tetraetilato de plomo (véase § 56) tampoco ha perdido su importancia como aditivo antidetonante.

§ 137. Compuestos organosilícicos. En el sistema periódico de los elementos el silicio se encuentra, al igual que el carbono, en el grupo IV y está situado directamente debajo del carbono. Sin embargo, existe mucha menos similitud entre los compuestos de ambos elementos que la que se debería esperar por su cercanía en el sistema periódico de los elementos. Las diferencias existentes entre los compuestos del carbono y los del silicio quedan claros al comparar las propiedades de los compuestos más simples de ambos elementos, por ejemplo, las propiedades del CO_2 y SiO_2, del H_2CO_3 y H_2SiO_3 y del CH_4 y SiH_4. Los compuestos orgánicos del silicio son similares a los compuestos del carbono en su estructura (ambos elementos son tetravalentes) pero se diferencian considerablemente por sus propiedades.

Los primeros dos miembros de la serie homóloga de los *silanos* el SiH_4 y el Si_2H_6 son gases, los siguientes son liquidos. Todos ellos tienen un olor desagradable, son venenosos y miscibles con los disolventes orgánicos. Uno de los métodos de obtención de los silanos, es la acción de ácidos o álcalis sobre los siliciuros de los metales, por ejemplo:



$$Mg_2Si + 4HCl \longrightarrow SiH_4 + 2MgCl_2$$

Los silanos, a diferencia de los hidrocarburos, son poco estables, arden en el aire y se hidrolizan fácilmente con el agua:



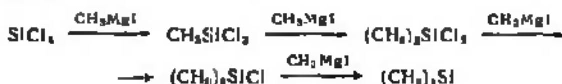
$$SiH_4 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O$$



$$Si_2H_6 + 4H_2O \longrightarrow 2SiO_2 + 7H_2$$

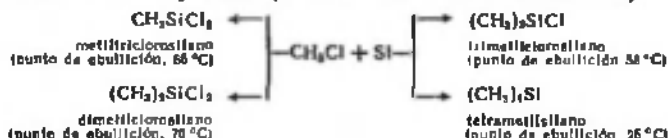
Son más estables aquellos compuestos, en los que, en lugar del hidrógeno, con los átomos de silicio están unidos radicales hidrocarbúricos.

Se conocen análogos silícicos de los derivados halogenados, alcoholes, éteres y otros. Los alquil- y arilsilanos o sus derivados halogenados se obtienen con la ayuda de los compuestos organomagnésicos:



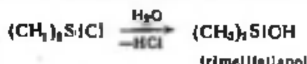
$$SiCl_4 \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3SiCl_3 \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{CH_3MgI}$$
$$\longrightarrow (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_4Si$$

En la industria para la síntesis de estos compuestos se emplea otro método, que consiste en hacer pasar derivados halogenados, por ejemplo, el cloruro de metilo a 300—350 °C por una mezcla de silicio y cobre (el último sirve como catalizador):



El *tetrametilsilano* es el representante de los compuestos del silicio completamente alquilizados. Es un líquido que hierve fácilmente y que por su pasividad química recuerda los hidrocarburos parafínicos.

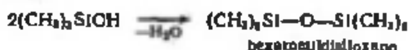
Los alquilclorosilanos se distinguen por su capacidad de hidrolizarse con facilidad, lo que recuerda el tetracloruro de silicio:



$$(CH_3)_3SiCl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} (CH_3)_3SiOH$$

trimetilsilanol

En la hidrólisis se forman los *silanoles*, que son análogos a los alcoholes, muy inestables. Con pérdida de agua los silanoles se convierten fácilmente en *siloxanos* que son análogos organosilícicos a los éteres:



$$2(CH_3)_3SiOH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3$$

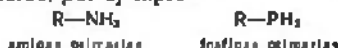
hexametildisiloxano

De manera similar se verifica la hidrólisis de los dialquildiclorosilanos, pero se forman compuestos de carácter polímero (véase § 191).

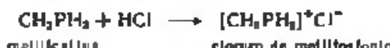
Semejante al carbono, el silicio es capaz de formar cadenas y ciclos. Así, es conocido el *hexametildisilano* $(CH_3)_3Si{-}Si(CH_3)_3$,

que es un líquido cuya temperatura de ebullición es de 112 a 114 °C, como también sus homólogos superiores, que contienen en la cadena hasta nueve átomos de silicio. Estas sustancias se oxidan con bastante facilidad y se hidrolizan produciéndose la ruptura del enlace Si—Si.

§ 138. Compuestos organofosfóricos. El fósforo es elemento del quinto grupo del sistema periódico, análogo al nitrógeno. Entre los derivados orgánicos de estos elementos se observa un determinado parecido, por ejemplo:

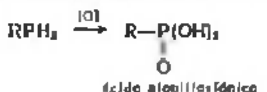


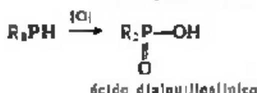
Son conocidas fosfinas secundarias y terciarias, semejantes a los compuestos del nitrógeno correspondientes, como también las sales de fosfonio que son análogos a los compuestos de amonio cuaternario. Al igual que las aminas, las fosfinas son bases, capaces de formar sales con los ácidos:

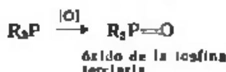


Sin embargo las propiedades básicas de las fosfinas son mucho más débiles que las de las aminas.

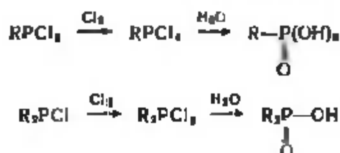
Las diferencias que existen entre los compuestos del fósforo y los compuestos del nitrógeno, se deben principalmente a la capacidad de las fosfinas de reaccionar fácilmente con elementos que poseen gran afinidad con los electrones (halógenos, oxígeno). Esto se explica por lo que la pareja electrónica libre de las fosfinas y de otros compuestos del fósforo trivalente se encuentran más alejados del núcleo que en el nitrógeno. Mientras más alejado se encuentre dispuesto el electrón del núcleo, menos será atraído por éste y con mayor facilidad podrá pasar a otro átomo. En particular, las fosfinas se oxidan con facilidad, formando los óxidos correspondientes (en el aire las fosfinas más simples se inflaman espontáneamente). En la oxidación de las fosfinas primarias y secundarias se forman los ácidos alquilfosfónicos y dialquilfosfínicos, y de las fosfinas terciarias se forman óxidos:





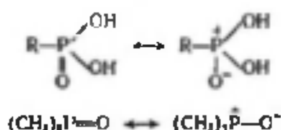


Los mismos compuestos se forman de las clorofosfinas. Como resultado de la adición del cloro al último, se obtienen clorofosforanos, que se hidrolizan por la acción del agua:



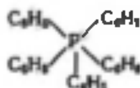
Las fórmulas de los ácidos alquilfosfónicos y dialoquilfosfínicos, como también de los óxidos de fosfinas, antes mostrados, contienen fósforo pentavalente. ¿No viola ésto la regla del octeto? ¿Puede ser que estas sustancias, al igual que los óxidos de las aminas y sus análogos, contengan fósforo tetravalente, y que el oxígeno esté enlazado por un enlace semipolar?

Este problema se sometió a un cuidadoso estudio. Las mediciones de las longitudes de enlaces y de los momentos dipolares mostraron que el enlace del fósforo con el oxígeno en los ácidos alquilfosfónicos y dialquilfosfínicos, tienen un carácter *intermedio* entre los simples y dobles; o sea que el estado real es *mesómero* entre las estructuras límites:



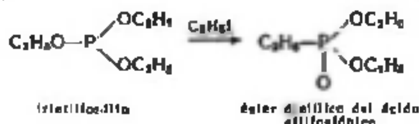
De esta manera, las fórmulas con el fósforo pentacovalente, representan la estructura de estos compuestos sólo aproximadamente.

Son conocidos compuestos, en los cuales el fósforo evidentemente forma cinco enlaces covalentes completamente iguales, por ejemplo, el *pentafenilfosforano*, que fue obtenido por primera vez por Villig (1949):



El pentafenilfosforano posee propiedades características a un compuesto covalente: es soluble en los disolventes orgánicos e insoluble en el agua, tiene temperatura de fusión bastante baja. Las investigaciones de G. A. Razuváiev demostraron que todos los cinco enlaces del fósforo en este compuesto son iguales.

Una de las reacciones más importantes, que permiten obtener compuestos con enlace carbono-fósforo fue descubierta por A. E. Arbúzov:



trietilfosfito — éster dietílico del ácido etilfosfónico

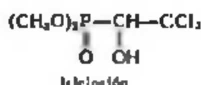
Esta transformación recibe el nombre de *reagrupamiento de Arbúzov*. Los fosfitos iniciales se obtienen fácilmente a través de los alcoholes primarios y el tricloruro de fósforo:



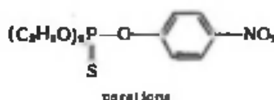
$$PCl_3 + 3C_2H_5OH \longrightarrow P(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

Dentro de los compuestos organofosfóricos se encuentran un gran número de sustancias que poseen una fuerte acción fisiológica. Por eso los compuestos orgánicos del fósforo se emplean como insecticidas, preparados medicinales, y se encuentran en el armamento de los ejércitos imperialistas como sustancias tóxicas bélicas.

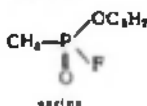
El *triclorfín* es un insecticida que posee una amplia zona de acción. Es relativamente poco tóxico para los animales y el hombre. El *parationa*, es un insecticida que posee acción por contacto:



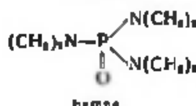
triclorfón



parationa



sarina



hempa

El éster del ácido fluofosfónico nombrado *sarina*, es una sustancia tóxica de acción paralizadora de los nervios, la concentración en el aire de 0,03 mg/l produce la muerte. La hexametilfosfamida es un líquido (punto de ebullición, 233 °C, punto de fusión, 5—7 °C, d^{20}, 1,027); que bajo el nombre de *hempa* se utiliza como un disolvente polar.

Parte III

COMPUESTOS HETEROFUNCIONALES

Las sustancias en cuyas moléculas existen varios grupos funcionales diferentes (funciones), han recibido el nombre de compuestos de función mixta o *heterofuncionales*. Estas sustancias merecen una especial atención por muchas razones. Precisamente estos compuestos son los modelos mas cómodos para estudiar una serie de problemas teóricos generales de la Química orgánica, o sea, los problemas de la influencia mutua de los grupos funcionales, la tautomería y la isomería espacial. Entre los compuestos heterofuncionales se encuentran muchas sustancias importantes en la práctica.

§ 139. Nomenclatura de los compuestos heterofuncionales. En la nomenclatura internacional moderna, el nombre de los compuestos heterofuncionales se forma sobre la base de los nombres de los compuestos monofuncionales (sistemáticos o racionales) añadiéndoles el prefijo que caracteriza la función complementaria.

De esta manera, además de los sufijos designadores, (ol, al, ona, etc.) las funciones adquieren también unos prefijos designadores (tabla 22). El corchete en la tabla 22 que separa el carbono de la otra parte de la función, indica que, al formar el nombre a cuestión, el carbono del grupo funcional entra en la cuenta total de los átomos del esqueleto carbonado. Si tal corchete no existe, entonces toda la función (¡incluyendo su átomo de carbono!) se considera, al formar el nombre, como sustituyente. Así, por ejemplo, el hidroxiácido $HO—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ puede nombrarse 4-*ácido hidroxibutanoico* ó 3-*ácido hidroxipropancarboxílico*. Por consiguiente, el $H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CN$ es el 5-*aminopentanitrilo*, 4-*aminobutancarbonitrilo* ó 4-*cianobutilamina*.

La cadena principal se escoge de forma tal que quede incluida en ella la función principal y la cantidad máxima de otras funciones que existan. La longitud de la cadena no juega en esto ningún papel. La numeración siempre se realiza asi que la función principal obtenga el número menor. En la tabla 22 las funciones están expuestas en un orden decreciente de la superioridad.

Tabla 22. **Denominación de las funciones**

Clase de compuesto	Grupo funcional	Designación	
		en el prefijo	en el sufijo
Grupos mencionados tanto en el prefijo como en el sufijo			
Acidos carboxílicos	—COOH	Carboxi	ácido carboxílico
	—C](=O)(—OH)	—	ácido oico
Sulfácidos	SO_3H	Sulfo	ácido sulfónico
Nitrilos	—C≡N	Ciano	carbonitrilo
	—C]≡N	—	nitrilo
Aldehidos	—CHO	Formilo	carbaldehído
	—C](=O)(—H)	Oxo	al
Cetona	>C]=O	Oxo	ona
Alcoholes, fenoles	—OH	Hidroxi	ol
Tioles	—SH	Mercapto	tiol
Aminas	$—NH_2$	Amino	amina
Grupos mencionados sólo en el prefijo			
Derivados halogenados	F, Cl, Br, I	Fluor, cloro, bromo, yodo	—
Nitrosocompuestos	—NO	Nitroso	—
Nitrocompuestos	$—NO_2$	Nitro	—
Azidas	$—N_3$	Azido	—
Diazocompuestos	$—N_2—$	Diazo	—
Eteres	—OR	Alcoxi	—

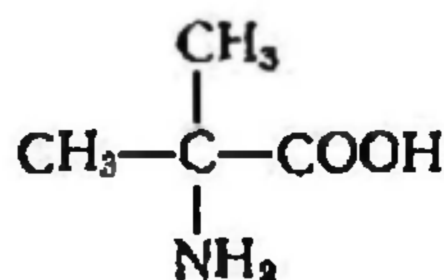
La mayor parte de los compuestos heterofuncionales que encontraremos ulteriormente son ácidos que contienen diferentes funciones complementarias. En todos estos compuestos la función principal es la carboxílica y, por eso, sus nombres se forman a base de los nombres racionales o sistemáticos de los ácidos carboxílicos, por ejemplo:



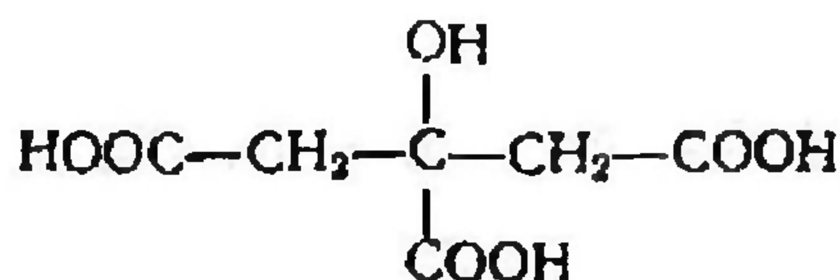
ácido 2-clorobutírico



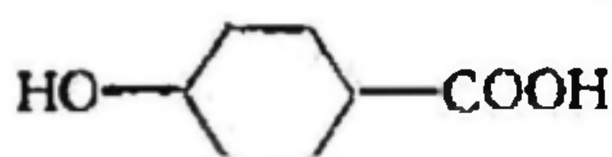
ácido 4-hidroxibutírico



ácido 2-amino-2-metilpropiónico



ácido 2-hidroxipropantricarboxílico (ácido cítrico)



ácido 4-hidroxiciclohexancarboxílico

CAPITULO 18

Acidos halogenados. Hidroxiácidos. Acidos aldehídicos y cetónicos

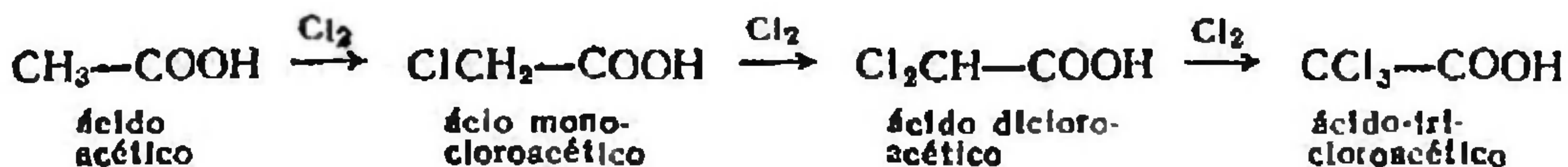
ACIDOS HALOGENADOS

§ 140. Isomería. Métodos de obtención. Propiedades químicas. A los ácidos halogenados pertenecen los compuestos que contienen a la vez un átomo de *halógeno* y *grupo carboxilo*. Ambas funciones pueden ser presentadas en la molécula una o varias veces.

En los ácidos halogenados, al igual que en otros compuestos poli- y heterofuncionales, es necesario contar con la posibilidad de que revelen *tres tipos de isomería estructural*. Conjuntamente a la isomería de la cadena carbonada y a la isomería de posición, aparece la *isomería de interposición* de los grupos funcionales. Esto crea la posibilidad de que existan gran número de isómeros. Así, el ácido de composición $C_4H_8O_2$ tiene dos isómeros, el butírico e isobutírico; en el caso de los ácidos clorados $C_4H_7O_2Cl$ el número de isómeros crece hasta cinco.

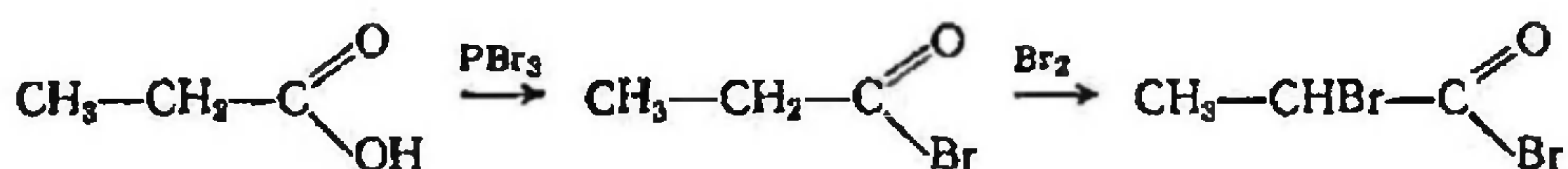
Los ácidos halogenados pueden obtenerse por métodos muy variados, — introduciendo en el compuesto que contiene halogeno un grupo carboxilo, o al contrario, introduciendo en el ácido carboxílico un halógeno; tienen mayor importancia los dos métodos siguientes.

1. Sustitución del hidrógeno en los ácidos de la serie grasa por un halógeno. Por ejemplo, en la cloración del ácido acético los átomos de hidrógeno del grupo CH_3 poco a poco se sustituyen por el cloro:



Sin embargo, los ácidos libres con dificultad se someten a la halogenación. Con más facilidad transcurren las reacciones similares con los derivados de ácidos, por ejemplo, con los ésteres y anhidridos. Una de las variantes más cómoda de esta reacción es la bromación de los ácidos por el método de Zelinski. Sobre los ácidos actúa el bromo en presencia del tribromuro de fósforo.

de esta manera se forma un bromuro de ácido, que posteriormente se somete a la bromación:

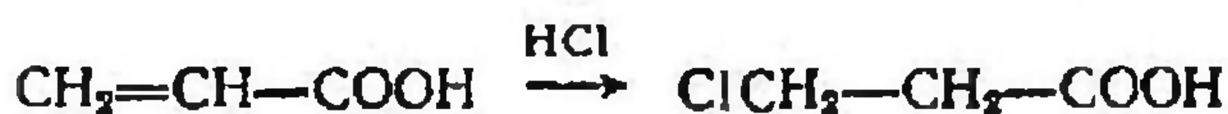


En estas reacciones el halógeno entra en la posición α respecto al carboxilo.

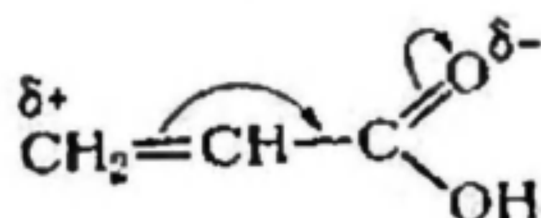
2. Por adición de los halogenos o los halogenuros de hidrógeno a los ácidos no saturados. En el primer caso se obtienen unos ácidos dihalogenados y en el segundo, monohalogenados:



El halogenuro de hidrógeno se adiciona al ácido acrílico y a sus análogos *en contra de la regla de Markóvnikov*:

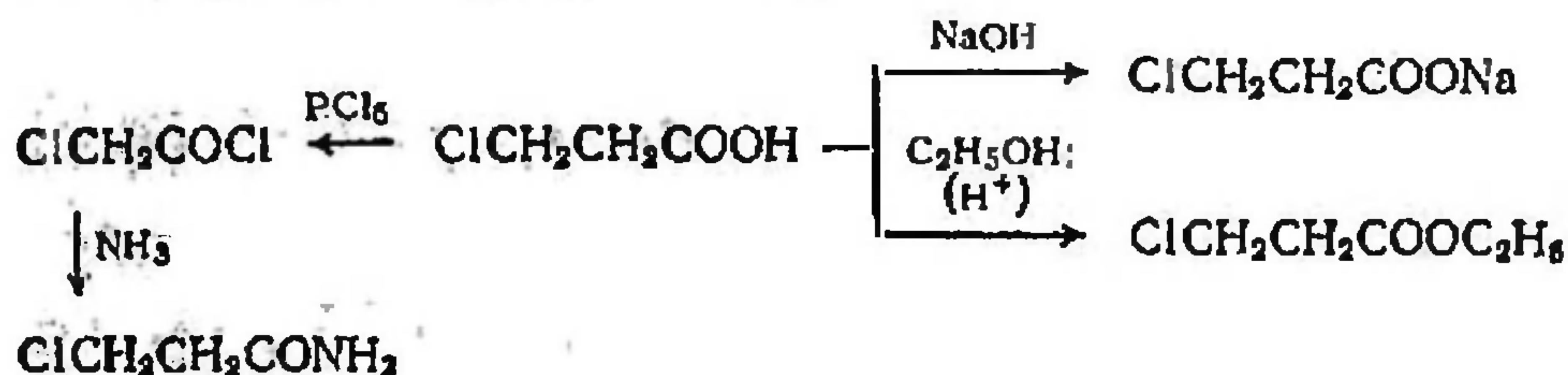


Esto se explica por la correspondiente polarización del doble enlace bajo la influencia del grupo carboxilo:

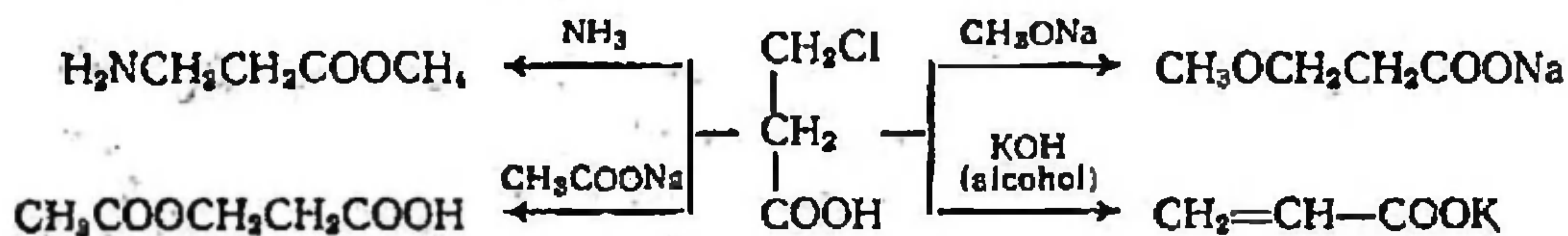


Los átomos de halógeno y el grupo carboxilo en los ácidos halogenados poseen fundamentalmente las propiedades corrientes características a estas funciones. Así, el halógeno es capaz de entrar en las reacciones de sustitución nucleofílica (véase § 60), el grupo carboxilo revela propiedades ácidas, como también forma los derivados funcionales comunes a los ácidos.

Reacciones por el grupo carboxilo:



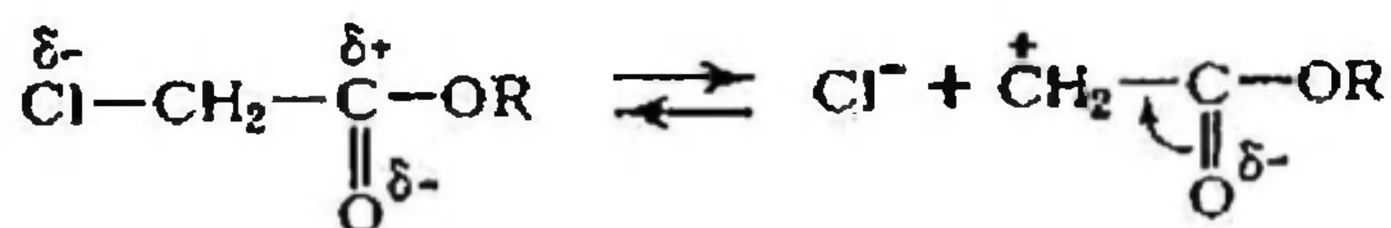
Reacciones del halógeno:



Unido a esto ambos grupos funcionales ejercen cierta influencia mutua, que es mayor cuando éstos están dispuestos cerca uno

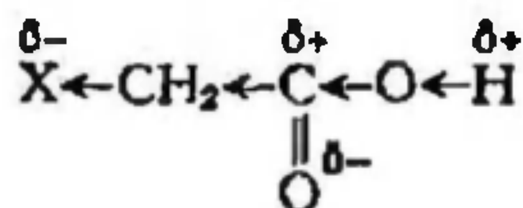
de otro. Así, en los ésteres de los ácidos α-halogenados, los átomos de halógeno poseen una movilidad elevada, o sea, su reactividad aumenta bajo la influencia del carboxilo. Esto ocurre a consecuencia de que la acción conjunta del halógeno y del grupo C=O, que repelen los electrones, crea en el átomo de carbono que se encuentra entre ellos, una carga positiva grande, la que facilita el ataque del reactivo nucleofílico.

Si ocurre una ionización completa del halógeno, entonces la carga positiva que queda en el grupo CH_2 puede ser extinguida en gran parte debido a la atracción de los electrones movibles del enlace C=O. La deslocalización de la carga disminuye la energía del catión y facilita su formación:



En las posiciones más alejadas (β, γ-, etc.) la influencia mutua de los grupos se debilita.

A su vez el halógeno, repeliendo los electrones, ejerce una influencia en el grupo carboxilo, la que conlleva al aumento de las propiedades ácidas del carboxilo. Esto es la manifestación del efecto inductivo negativo del halógeno (efecto-*I*):



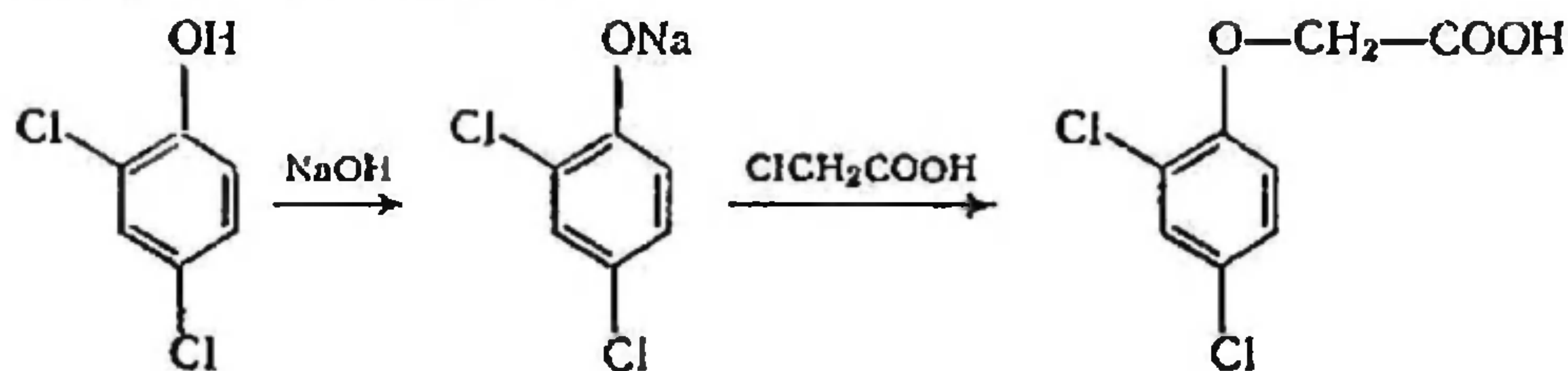
La fuerza del efecto inductivo puede ser valorada cuantitativamente por la constante de disociación del ácido correspondiente. El efecto inductivo crece al pasar del yodo al fluor, y también a medida que aumenta el número de átomos de halógenos, y disminuye rápidamente al aumentar la distancia entre el halógeno y el carboxilo. Estas regularidades pueden observarse al comparar las constantes de disociación expuestas:

	$K_a \cdot 10^{-5}$		$K_a \cdot 10^{-5}$
Acético	1,75	Dicloroacético . . .	3 320
Yodoacético	75	Tricloroacético . . .	20 000
Bromoacético	138	β-Cloropropiónico . .	8,5
Cloroacético	140	α-Cloropropiónico . .	140

También ejercen influencia sobre el carboxilo otros sustituyentes que poseen efecto inductivo y capaces de provocar la polarización de los enlaces.

De los ácidos halogenados el que tiene más importancia práctica es el *ácido cloroacético*. Este se obtiene en grandes cantidades por cloración del ácido acético y se emplea en la síntesis orgánica, en particular, para obtener el índigo (añil) y también como *herbicidas* que son sustancias, con la ayuda de las cuales

se realiza la "sachadura química" de los campos, o sea, la eliminación de las hierbas malas. Uno de los herbicidas más difundidos es el *ácido 2,4-diclorofenoloxiacético* que se obtiene del diclorofenol y ácido cloroacético:



HIDROXIÁCIDOS

§ 141. Métodos de obtención. Propiedades físicas y químicas. Se nombran hidroxiácidos las sustancias orgánicas en cuyas moléculas existen dos funciones, —*hidroxílica* y *carboxílica*. Estos compuestos poseen las mismas posibilidades para la isomería, que los ácidos halogenados.

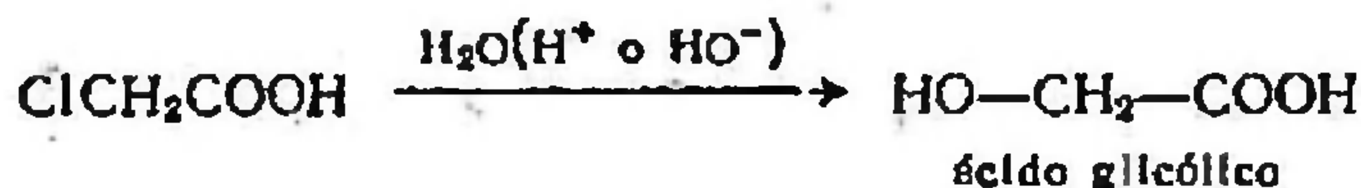
En dependencia del número de grupos carboxilos, los hidroxiácidos pueden ser *monobásicos*, *dibásicos*, etc., en dependencia del número de grupos hidroxilos, pueden ser *diatómicos*, *triatómicos*, etc. (se tiene en cuenta también el hidroxilo que entra en la composición del carboxilo). De esta manera, el hidroxiácido más simple, el ácido *glicólico* HO—CH$_2$—COOH, es un ácido monobásico diatómico.

El grupo hidroxilo en las moléculas de los hidroxiácidos puede encontrarse a diferentes distancias del carboxilo: en dependencia de esto, pueden haber α-, β-, γ- y otros hidroxiácidos:

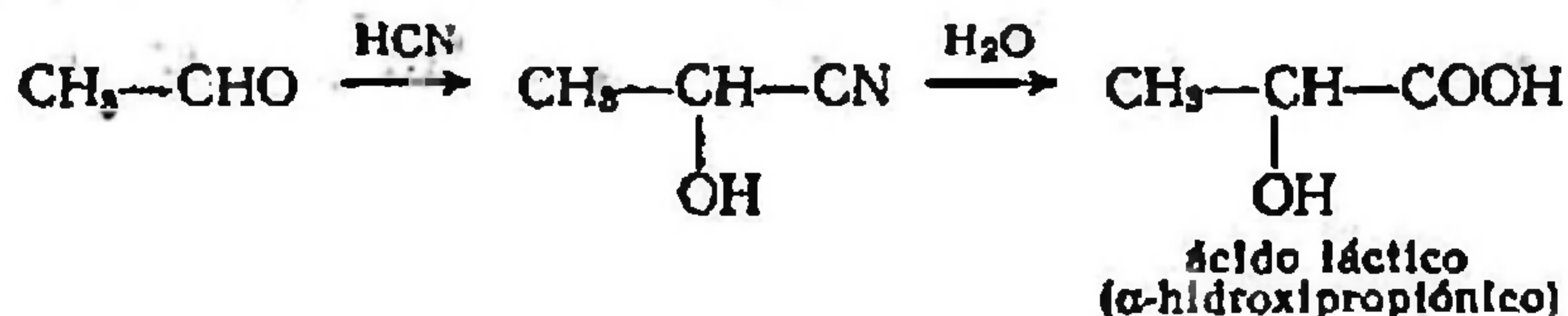


De la gran variedad de métodos de obtención de los hidroxiácidos, exponemos algunos, los que poseen mayor importancia.

1. Hidrólisis de los ácidos halogenados, por ejemplo:



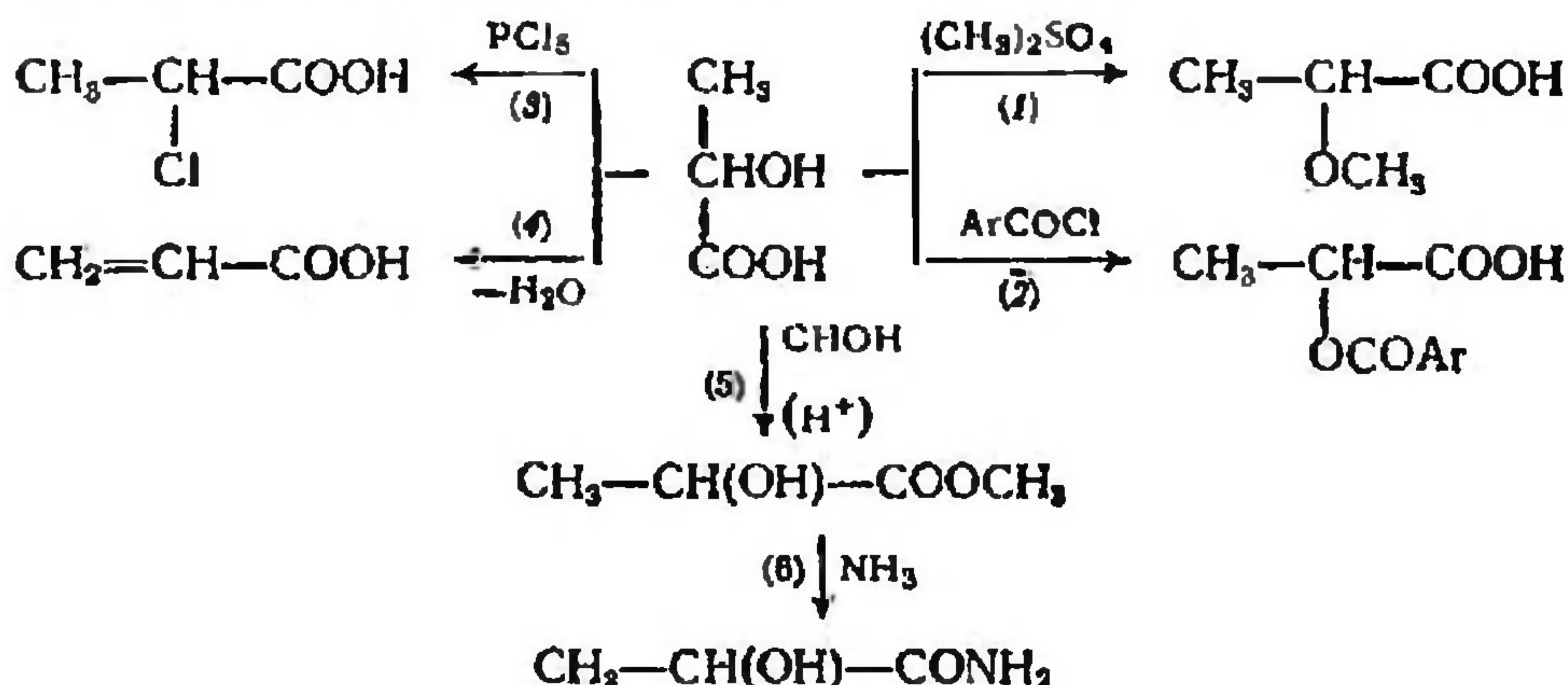
2. Obtención a partir de los aldehidos y cetonas a través de las cianhidrinas (*síntesis Kiliani*):



El primero de estos métodos sirve para obtener hidroxiácidos con cualquiera disposición mutua de los grupos funcionales, y el segundo, sólo para los α-hidroxiácidos.

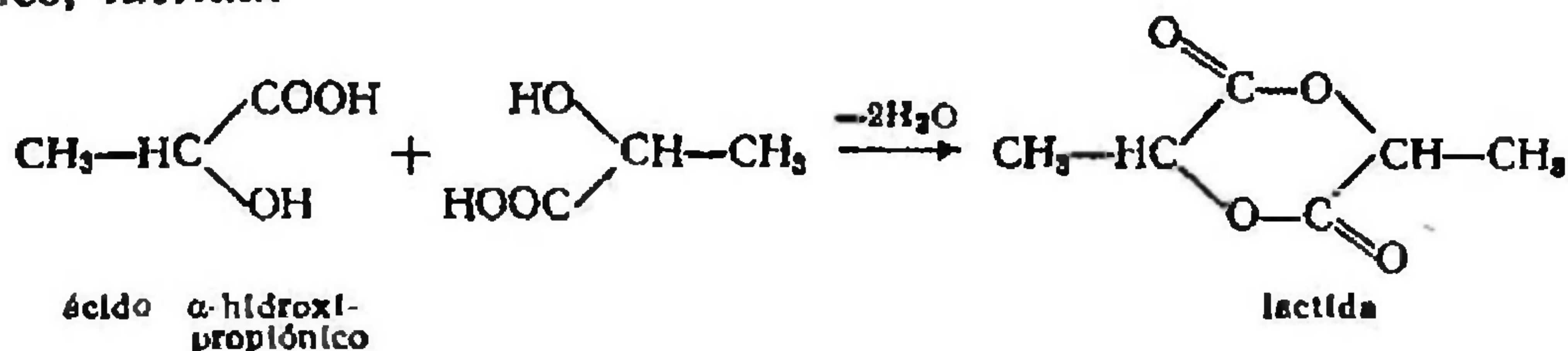
Los hidroxiácidos por sus propiedades físicas son líquidos de alta temperatura de ebullición o sustancias cristalinas. Como regla, son muy solubles en el agua y poco, en los disolventes orgánicos poco polares (éter, benceno). Esto a menudo dificulta la separación de los hidroxiácidos de los productos inorgánicos secundarios, que se forman en el transcurso de la síntesis.

Al igual que en otros compuestos heterofuncionales, ambas funciones en amplios rasgos conservan sus propiedades comunes. Así, por ejemplo, el *grupo hidroxilo* puede someterse a la alquilación (reacción *1*, formación de los éteres), a la acilación (reacción *2*, formación de los ésteres), sustituirse por halógenos (reacción *3*, obtención de los ácidos halogenados), desprenderse en forma de agua (reacción *4*, formación de ácidos no saturados). El *grupo carboxilo* es capaz de formar sales, ésteres (reacción *5*) anhídridos y halogenuros de ácidos, amidas (reacción *6*) y otros derivados funcionales. Ilustremos todas estas reacciones en un esquema de transformaciones del ácido láctico:



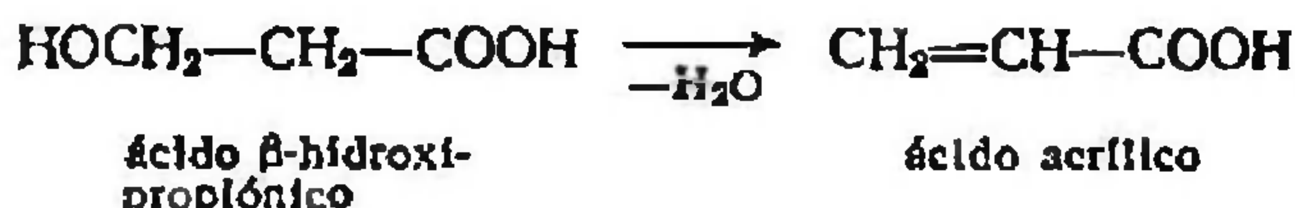
Al mismo tiempo en las propiedades de los hidroxiácidos aparece algo nuevo en comparación con las propiedades de los alcoholes y ácidos: son las reacciones, en los cuales el hidroxilo y el carboxilo participan *a la vez*. Una de las reacciones de este tipo más característica se verifica al calentar los hidroxiácidos, además, la transformación transcurre de una manera diferente, en dependencia de la disposición mutua del hidroxilo y carboxilo.

El calentar los α-hidroxiácidos R—CHOH—COOH se produce un desprendimiento del agua, con la particularidad de que en la reacción participan dos moléculas del ácido. Por ejemplo, el ácido láctico (α-hidroxipropiónico) reacciona formando compuesto cíclico, *lactida*:

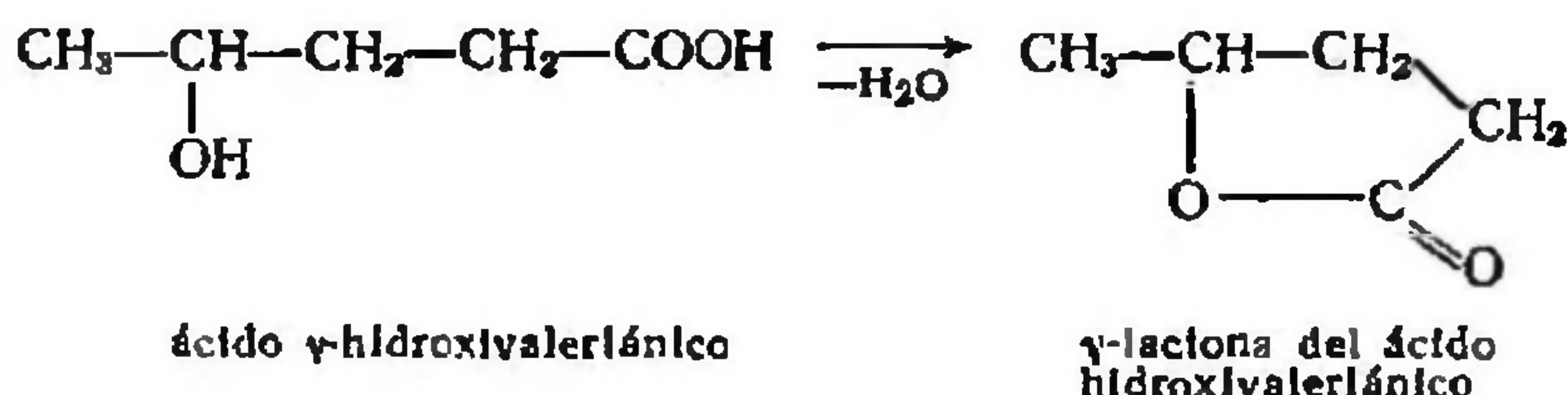


Por su estructura las lactidas son ésteres cíclicos, en la formación de los cuales cada molécula del α-hidroxiácido reacciona como ácido y como alcohol.

Los β-hidroxiácidos R—CHOH—CH_2—COOH pierden fácilmente el agua al calentarlos, transformándose en los ácidos no saturados:



Al calentar los γ-hidroxiácidos, se desprende el agua y se forman ésteres interiores, nombrados *lactonas*:



§ **142. Isomería óptica.** Muchos de los hidroxiácidos contienen un *átomo de carbono asimétrico*. Así se nombra al átomo de carbono que está unido a cuatro *sustituyentes diferentes*. El tetraedro en cuyos vértices se encuentran diferentes sustituyentes, no posee ningún elemento de simetría. Esto conlleva a que existan dos formas espaciales no superponibles. Ellas se diferencian entre sí como un objeto asimétrico de su imagen en un espejo (fig. 31). Las sustancias con un átomo de carbono asimétrico existen en forma de dos isómeros espaciales. Estos isómeros reciben el nombre de *especulares* u *ópticos*. El segundo nombre está relacionado a que la única diferencia que existe en este caso entre los isómeros es su comportamiento ante la luz polarizada. Mientras que uno de los isómeros especulares gira el plano de polarización de la luz hacia la izquierda, el otro lo gira hacia la derecha, exactamente en el mismo ángulo. Con relación a esto, la pareja de isómeros especulares se denomina *antípodas ópticos*.

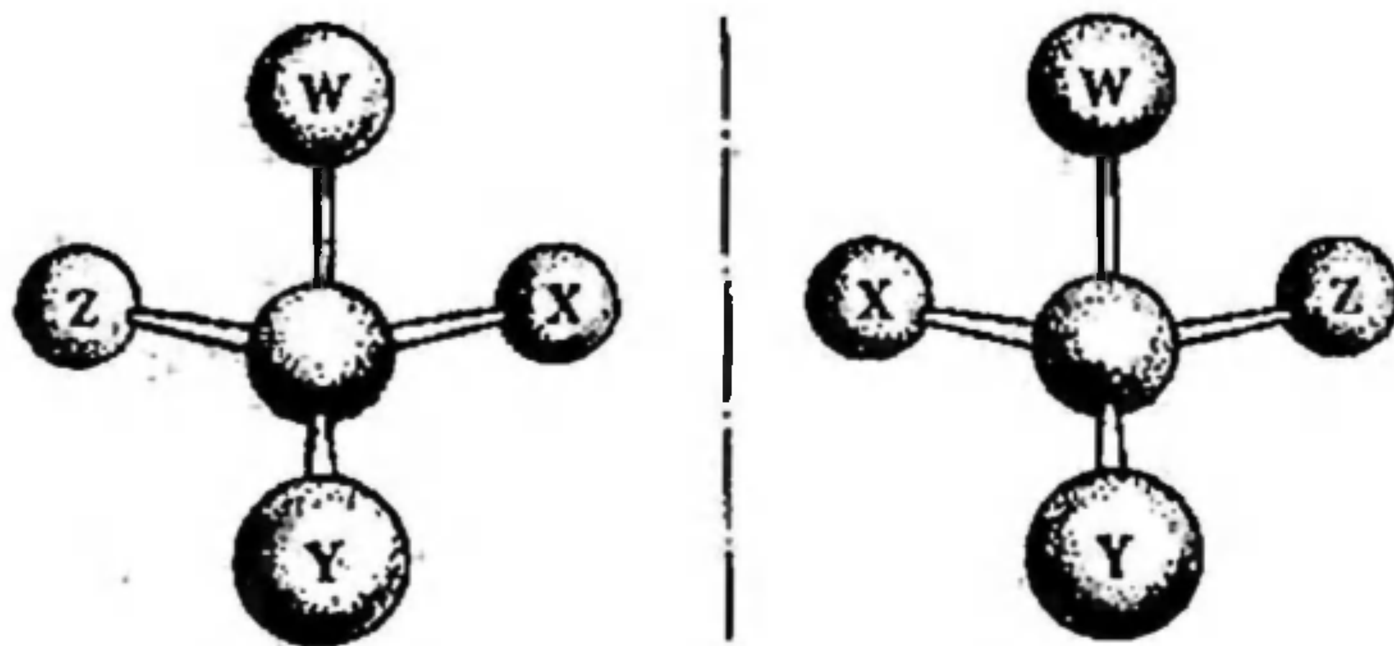


Fig. 31. Modelos de tetraedros antípodas (especulares).

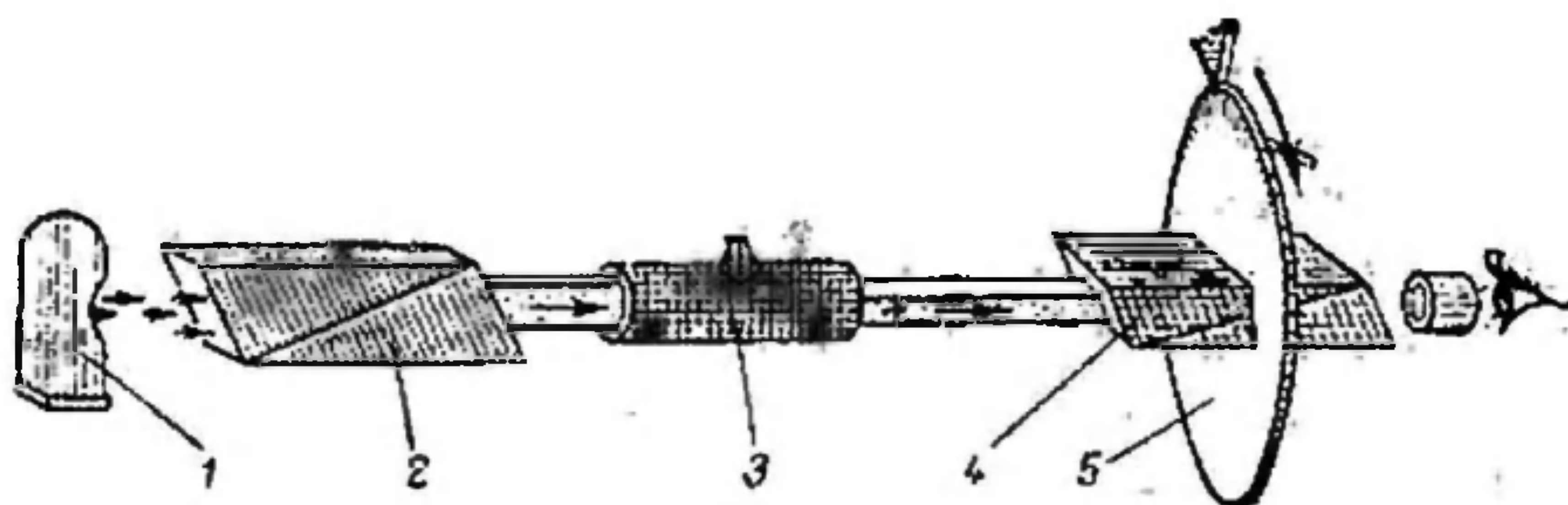


Fig. 32. Estructura del polarímetro:
1—fuente de luz; 2—polarizador; 3—tubo; 4—analizador; 5—escala.

Todas las demás propiedades físicas de los antípodas ópticos son iguales.

La capacidad de las sustancias de girar el plano de polarización de la luz se denomina *actividad óptica*. Para su medición se emplea un aparato nombrado polarímetro. La estructura del polarímetro está representada esquemáticamente en la fig. 32.

La luz de la fuente 1 pasa por un polarizador 2 (prisma de Nicol o polaroide). Así queda polarizada, es decir, sus oscilaciones se efectúan ahora en un solo plano, o sea, en el plano de polarización. Si en el trayecto de la luz polarizada se sitúa un analizador 4 que puede ser un prisma de Nicol o un polaroide, entonces la intensidad de la luz que cae en los ojos del observador dependerá de la orientación mutua de los prismas, o sea, del polarizador 2 y del analizador 4. En una orientación igual de los planos de polarización de ambos prismas ("nicoles paralelos") la luz pasará sin debilitarse, en la posición de "nicoles cruzados" la luz se extingue por completo. Si en el polarímetro, que está en la extinción total, introducimos un tubo 3 con una sustancia activa ópticamente, el plano de polarización de la luz cambia y ya no habrá una extinción completa. Para que se extinga de nuevo el rayo que pasa por el aparato, es necesario girar el analizador 4 en un ángulo que corresponde a la rotación de la sustnacia que se encuentra en el tubo. Este ángulo se mide con la ayuda de una escala 5. La rotación observada α depende de la naturaleza de la sustancia, de la longitud de la capa l, y para las soluciones, también depende de la concentración. La rotación medida está aceptado recontarla en *rotación específica*, o sea, la rotación del plano de polarización de la luz (en grados) de 1 g de sustancia, que está contenida en 1 ml de solución con una longitud de la capa de 1 dm (10 cm). Para el cálculo se emplea la fórmula:

$$[\alpha] = \frac{\alpha V}{pl},$$

donde $[\alpha]$es la rotación específica; α. la rotación observada; V, el volumen de la solución en ml; p, la cantidad de sustancia disuelta en g; l, la longitud del tubo polarimétrico en dm.

La rotación específica es una magnitud puramente de cálculo, por eso no hay que asombrarse, si a veces su valor sobrepasa los 360°. Este depende de la longitud de onda; y por lo común se determina para la línea amarilla del sodio y entonces se designa $[\alpha]_D$.

Una de las sustancias ópticamente activas más simples, el ácido láctico $CH_3—\overset{*}{C}HOH—COOH$, existe en tres formas: la *dextrógira*, que se designa con el signo (+)- delante de la fórmula, la *levógira*, con el signo (—)-, y la *ópticamente inactiva* con el signo (±)-.

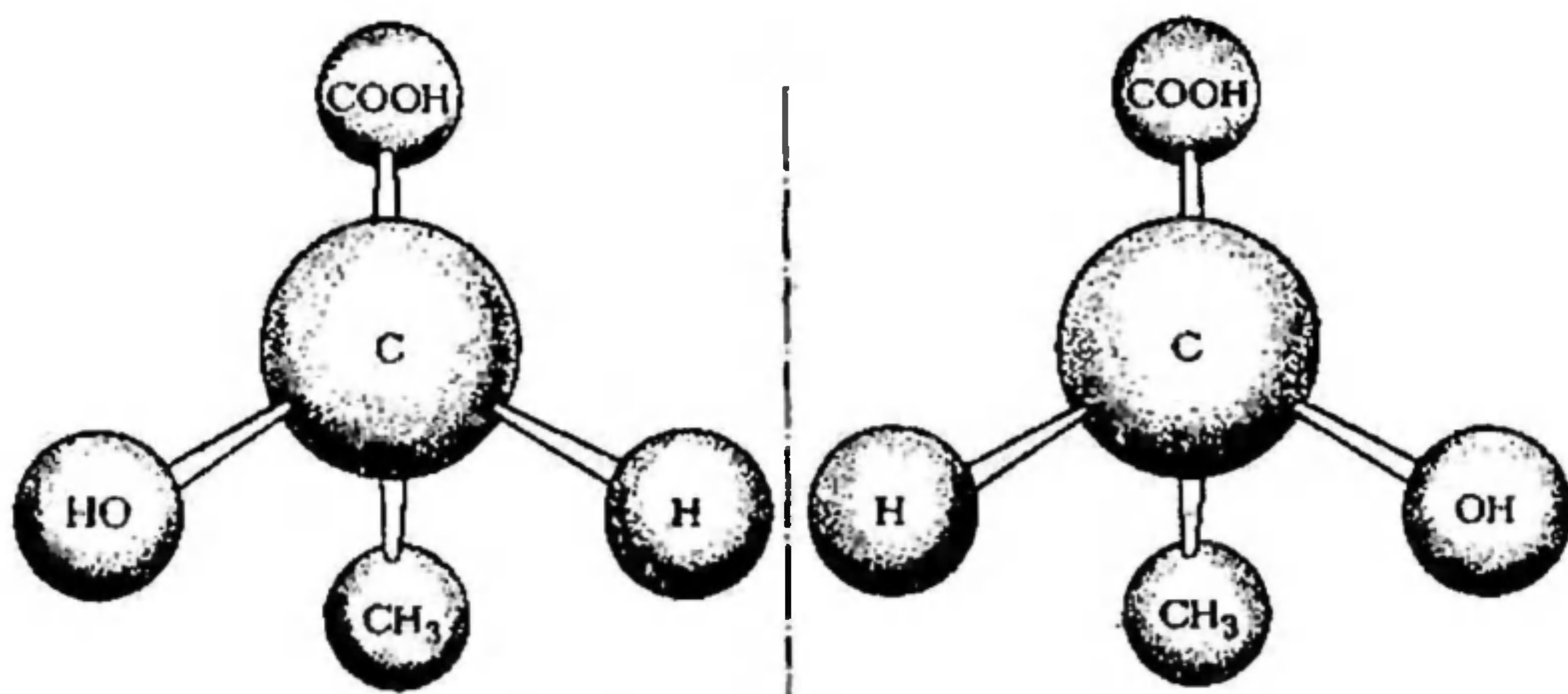


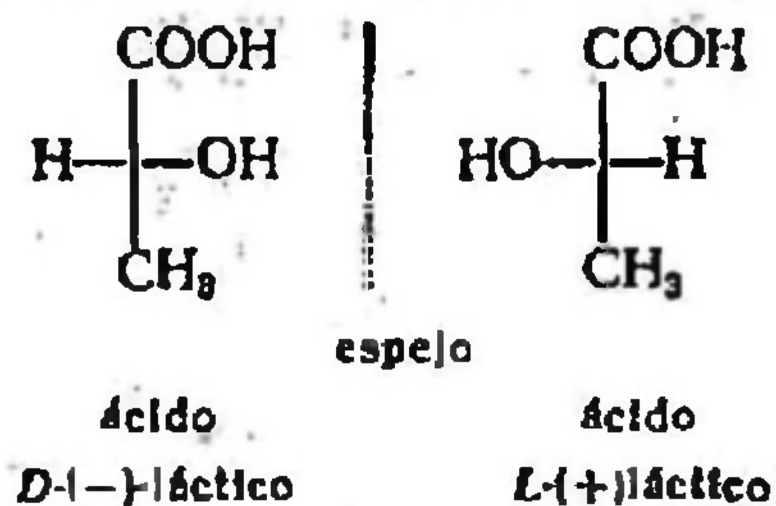
Fig. 33. Antípodas ópticos del ácido láctico.

El *ácido* (+)-*láctico* tiene un $[\alpha]_D^{15} + 3{,}82°$ (solución acuosa al 10%). Esta es una sustancia cristalina cuyo punto de fusión es 25—26 °C. Precisamente esta forma dextrógira se contiene en los jugos musculares.

El ácido (—)-láctico levógiro no se diferencia por completo en sus propiedades del dextrógiro con exclusión del signo de rotación, $[\alpha]_D^{15} - 3{,}82°$,

El ácido (±)-*láctico* ópticamente *inactivo*, así llamado *ácido láctico de fermentación*, es una sustancia cristalina, punto de fusión, 18 °C. En estado sólido es muy difícil de obtenerlo, habitualmente existe en forma de un sirope denso, que es miscible con el agua en todas proporciones. Las investigaciones demostraron que la ausencia de rotación óptica en el ácido láctico de fermentación es el resultado de que éste es una mezcla de cantidades iguales de ácidos lácticos dextrógiro y levógiros. Estas mezclas se denominan *racémicas*.

La existencia de la pareja de antípodas ópticos es la demostración de la isomería especular del ácido láctico (fig. 33). Con la ayuda de las *fórmulas de proyección de Fischer* la estructura de los antípodas ópticos del ácido láctico se refleja así:

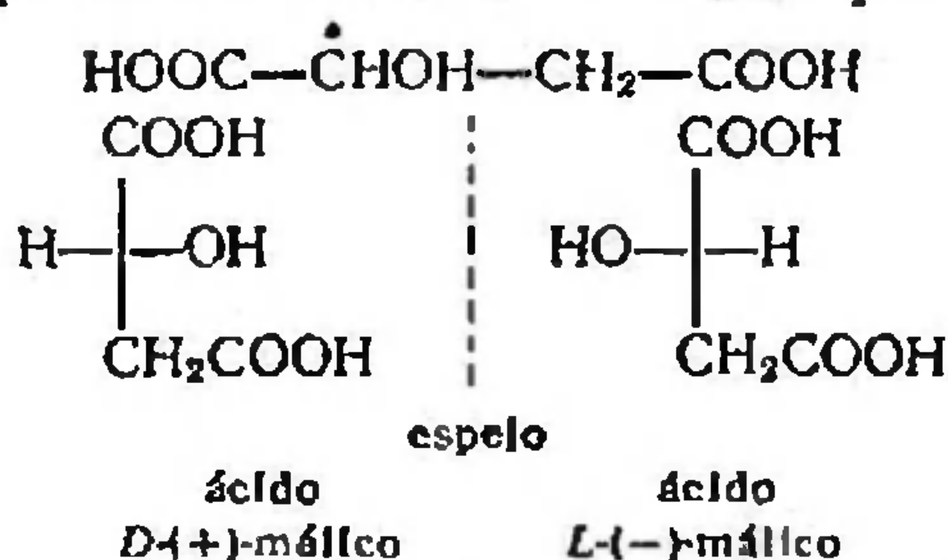


En estas fórmulas los sustituyentes superior e inferior (COOH, CH_3) es necesario representarlos como si descansaran detrás del *plano* del dibujo, los sustituyentes laterales H, OH, como si descansaran *delante del plano* del dibujo. En el centro de la fórmula,

en el punto de intersección de ambas líneas, se encuentra el átomo de carbono asimétrico que descansa en el plano del dibujo y que no está representado en la fórmula de proyección. Los antípodas ópticos no pueden coincidirse por ninguna rotación, estos se diferencian uno de otro como la mano derecha de la izquierda, como un objeto de su imagen en el espejo.

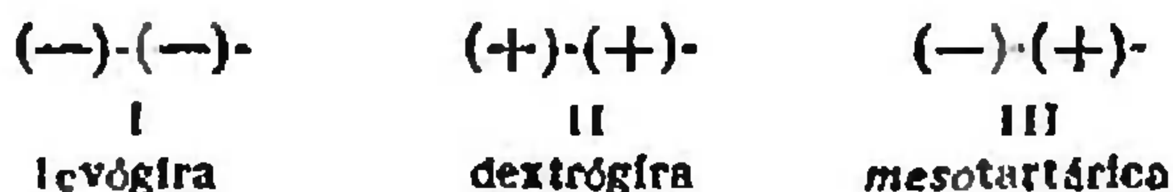
Las designaciones *D*- y *L*-en los nombres de los hidroxiácidos indican condicionalmente su *configuración*, o sea, la disposición espacial de los sustituyentes alrededor del átomo de carbono asimétrico. La designación *D*- la obtienen aquellos hidroxiácidos, en los cuales el grupo hidroxilo en la fórmula de proyección de Fischer se encuentra a la derecha; la designación *L*- se da, si el grupo hidroxilo en la fórmula de producción se encuentra a la izquierda.

La isomería óptica se observa también para el ácido málico



En la Naturaleza se encuentra el ácido (−)-málico.

En la molécula del *ácido tartárico* HOOĊ—ĊHOH—CHOH—COOH existen dos átomos asimétricos idénticos; cada uno de ellos puede existir en la configuración que crea o la rotación levógira (I), o bien dextrógira (II). Son posibles las siguientes combinaciones:



La mezcla equimolecular de la forma I y II da el ácido tartárico racémico; el ácido *meso*tartárico (forma III) es ópticamente inactivo a consecuencia de la compensación intramolecular de la rotación de los centros asimétricos.

Las formas I y II son parejas de antípodas ópticos, todas sus propiedades físicas son iguales, con excepción del signo de la rotación óptica. Con relación al ácido *meso*tartárico las formas I y II son *diastereoisómeros*. Así se denominan los grupos de estereoisómeros con varios centros asimétricos, cuya configuración en una parte coincide y en otra se diferencia. La particularidad principal de los diastereoisómeros reside en que las propiedades físicas de éstos en cada pareja son *diferentes*.

En la Naturaleza está muy distribuido el ácido (+)-tartárico. Su antípoda levógiro fue separado por primera vez en el año 1848 por Pasteur en sus investigaciones clásicas, que sentaron

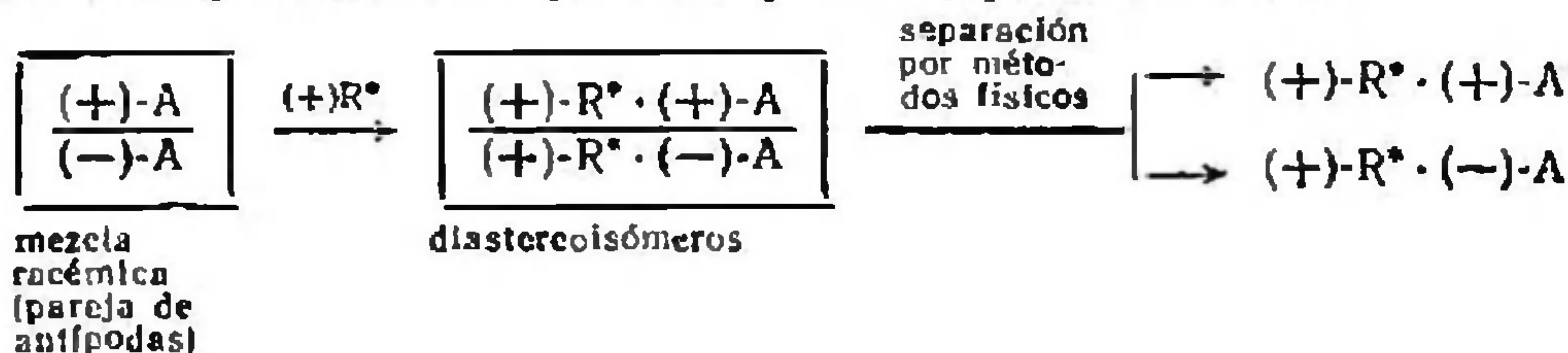
la base de la estereoquímica de las sustancias ópticamente activas.

Estudiando con atención la forma de los cristales de la sal sodioamonical del ácido tartárico ópticamente inactivo, Pasteur notó los cristales de dos formas especulares (que se diferencian uno de otro como un objeto asimétrico de su imagen en un espejo). Al dividir estos cristales y disolverlos por separado en el agua, Pasteur obtuvo las soluciones ópticamente activas, o sea, la dextrógira y la levógira. Este experimento fue el primer ejemplo de la *separación de la mezcla racémica de antípodas ópticos*, o sea, la separación del antípoda levógiro del dextrógiro.

Posteriormente Pasteur, basándose en el ejemplo del ácido tartárico, elaboró otros dos métodos de separación de la mezcla racémica:

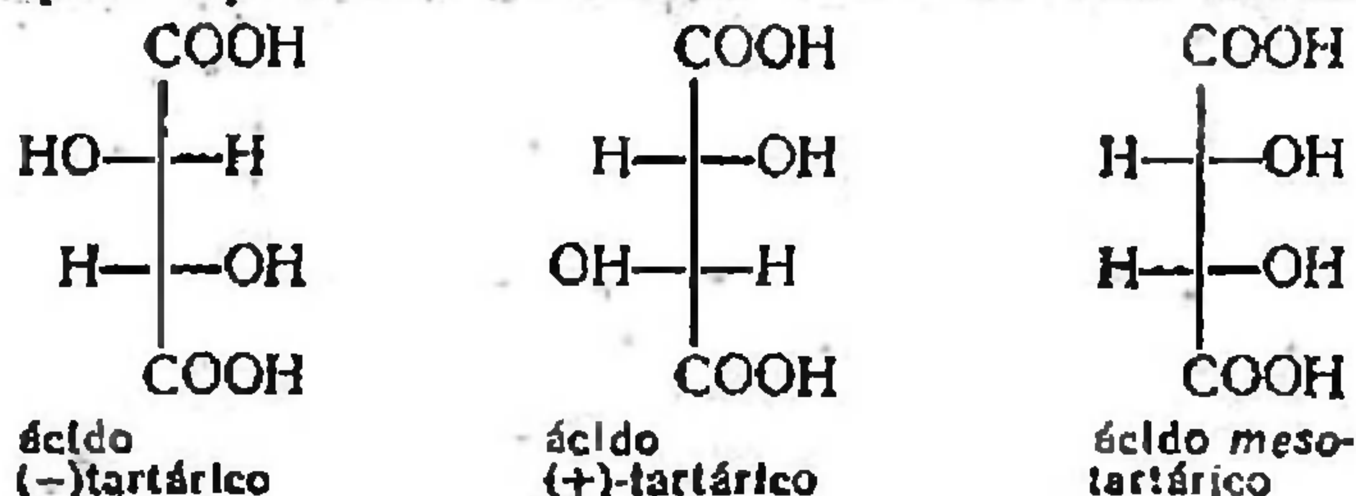
el *bioquímico*, que está basado en el hecho de que los microorganismos (por ejemplo, las bacterias del moho *penicillum glaucum*) emplean para la actividad vital de la mezcla racémica un solo antípoda, el segundo antípoda se queda intocable y puede ser desprendido;

el *químico*, que está basado en la transformación de la pareja de antípodas ópticos (o sea, de la mezcla racémica) en la pareja de *diastereoisómeros*. Para eso, sobre la mezcla racémica se hace actuar un reactivo ópticamente activo conveniente. Puesto que los diastereoisómeros se diferencian por las propiedades fisicoquímicas, ellos pueden ser separados con mayor o menor facilidad. De forma esquemática el proceso puede representarse así

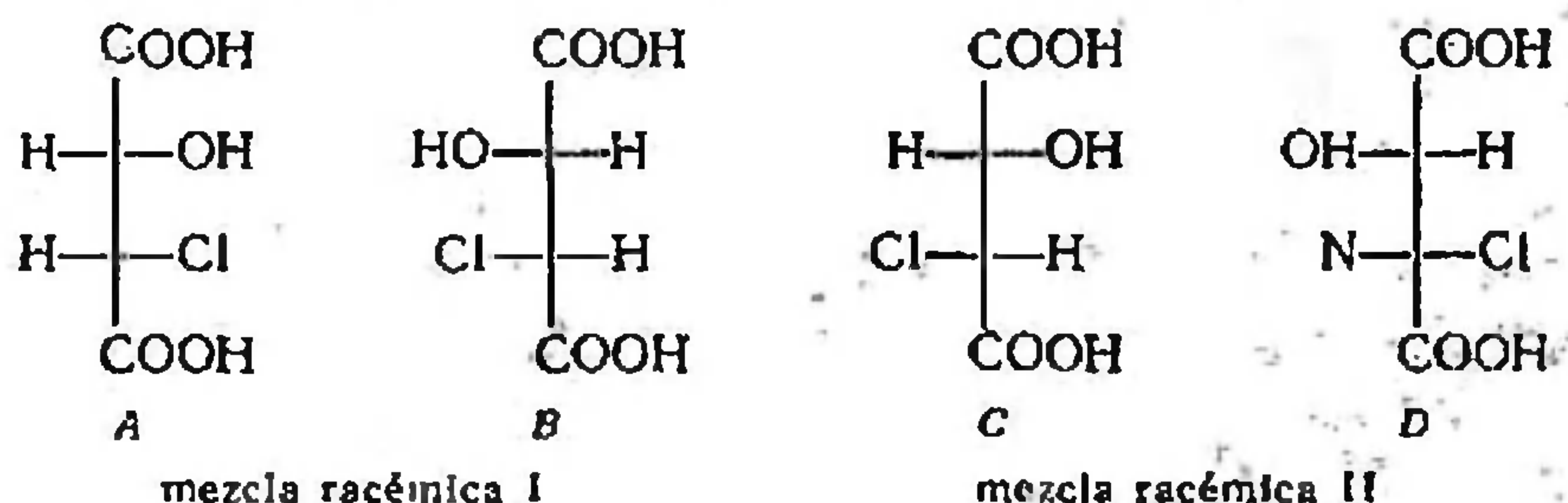


donde (+)-R* es un reactivo ópticamente activo que después de la separación de los diaestereoisómeros se desprende.

El ácido tartárico fue también la primera sustancia ópticamente activa, a la cual en los años 50 de nuestro siglo con ayuda del método roentgenográfico especial le fue determinada la *configuración absoluta*, o sea, fue determinada la relación entre el signo de rotación óptica y el modelo espacial, o la fórmula de proyección que expresaba condicionalmente este modelo:



Un caso mucho más complejo de isomería espacial surge cuando en el compuesto existan dos átomos asimétricos *diferentes*. Como ejemplo, puede servir el ácido cloromálico que se encuentra, como todos los compuestos similares, en cuatro formas ópticamente activas, que dan dos mezclas racémicas:



Los isómeros espaciales, cuyas configuraciones han sido descritas con las fórmulas *A*, *B* y *C*, *D*, son las parejas de antípodas correspondientes. Cualquiera otra combinación (*A* y *C*, *A* y *D*, *B* y *C*, *B* y *D*) forma parejas de *diaestereoisómeros*. En el caso general, la molécula, que tiene n átomos asimétricos no iguales, existe en forma de 2^n formas espaciales individuales (las mezclas racémicas no se consideran).

§ **143. Hidroxiácidos más importantes.** Entre los hidroxiácidos existen compuestos que juegan un papel importante en la Naturaleza viva y que son también empleados en la industria.

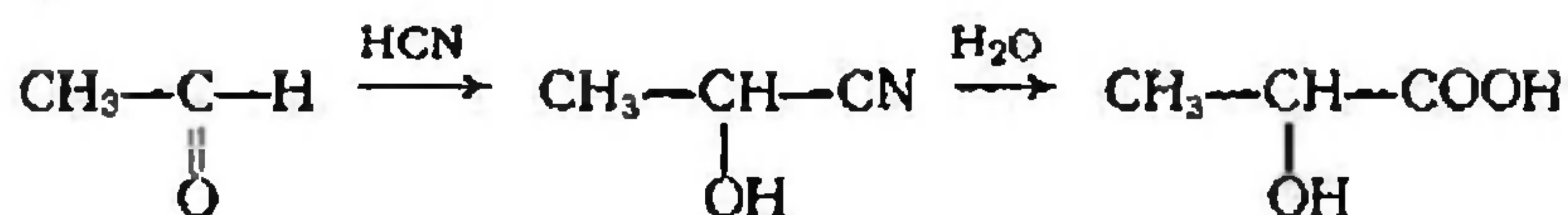
El *ácido láctico* obtuvo su nombre debido a que se forma en la leche agria. Una fuente de ácido láctico es el azúcar de leche (lactosa), que se somete a la fermentación bajo la acción de microorganismos especiales, *Bacillius acidi lactici*.

A la fermentación láctica pueden someterse también otros azúcares. Los procesos de este tipo transcurren en la preparación del queso, de la col curtida y en el ensilaje de forraje.



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3{-}CHOH{-}COOH$$

En la industria el ácido láctico hasta hace poco se obtenía exclusivamente mediante la fermentación láctica. En la actualidad se domina a escala industrial la síntesis de éste a partir del acetaldehído:



$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}H \xrightarrow{HCN} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CN \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}COOH$$

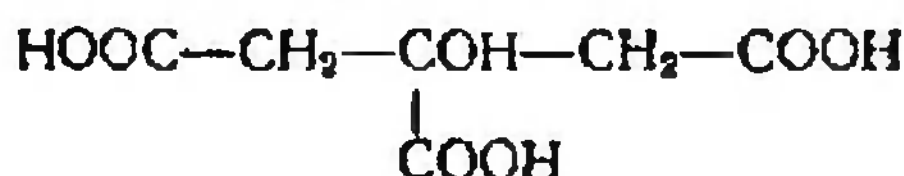
El ácido láctico se utiliza como medio de conservación en la industria alimenticia, además, se emplea en la elaboración de las pieles, en la industria textil y como sustancia inicial en muchas síntesis.

El *ácido* (—)-*málico* a menudo se encuentra en diferentes frutas y frutos (principalmente en las que aún no han madurado)

en las manzanas, uvas y servas. Es una sustancia cristalina, cuya temperatura de fusión es de 100 °C, se disuelve fácilmente en el agua.

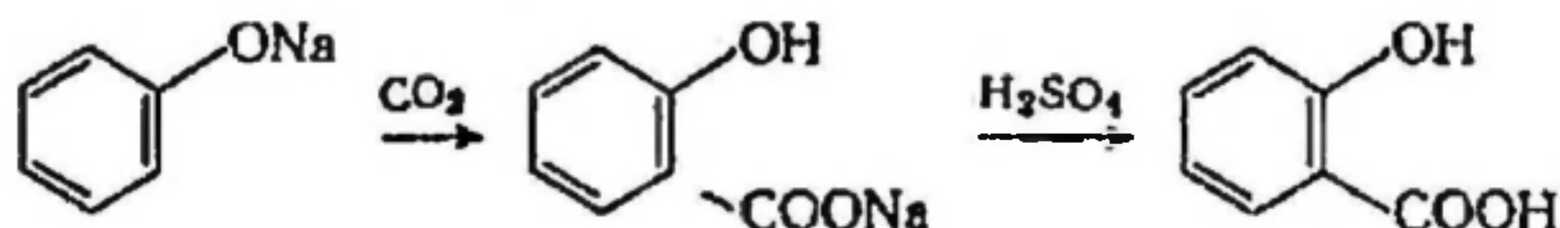
El *ácido (+)-tartárico* es una sustancia cristalina que se contiene en muchas plantas, principalmente en las uvas y servas. El tartrato ácido de potasio es poco soluble en el agua (se precipita en los recipientes que contienen vino en forma de una "costra tartárica"). La reacción en que éste se forma se emplea en el análisis para detectar el potasio. Al neutralizar "la costra tartárica" con la sosa cáustica, se forma la sal mixta potasio-sódica del ácido tartárico nombrada *sal de Rochelle* o *de Seignette*).

Acido cítrico (2-*hidroxipropantricarboxílico*-1,2,3)

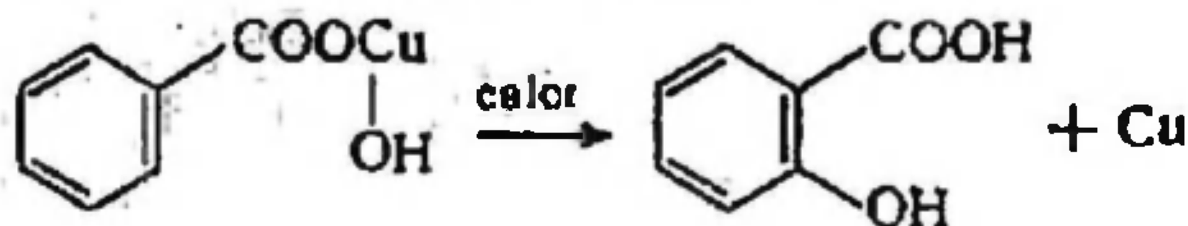


es una sustancia cristalina, cuyo punto de fusión es de 153 °C, soluble fácilmente en el agua. Está contenida en las frutas de las plantas cítricas (limones y naranjas), en las uvas, uvas crespas, en la remolacha y en las frambuesas. En forma de sales con la nicotina el ácido cítrico se encuentra en el tabaco. El ácido cítrico se utiliza en los teñidos, en la medicina y en la industria alimenticia y de repostería.

El *acido salicílico* (*o-hidroxibenzoico*) es el más importante de los hidroxiácidos de la serie aromática. Se obtiene en la industria por la reacción de Kolbe—Shmitt por la acción del dióxido de carbono sobre el fenolato de sodio (a 125 °C, 4—7 kgf/cm^2); el rendimiento es casi cuantitativo:



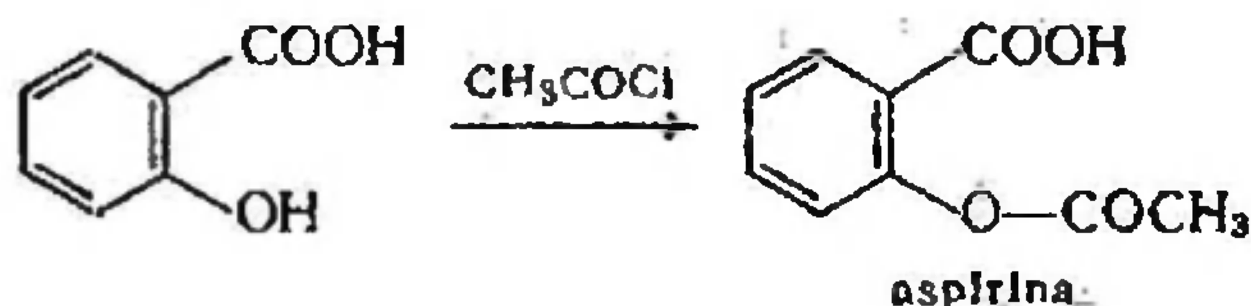
En un nuevo método, de sustancia inicial sirve el ácido benzoico, que se transforma en su sal cúprica básica, de la cual por calentamiento se forma el ácido salicílico:



El ácido salicílico es una sustancia cristalina con punto de fusión de 159 °C, poco soluble en el agua y muy soluble en el alcohol. Se emplea en el análisis para la determinación calorimétrica del hierro (coloración violeta) y del cobre (coloración verde) y también como indicador fluorescente. Gracias a sus propiedades antisépticas el ácido salicílico es utilizado para la conservación de frutas y viandas.

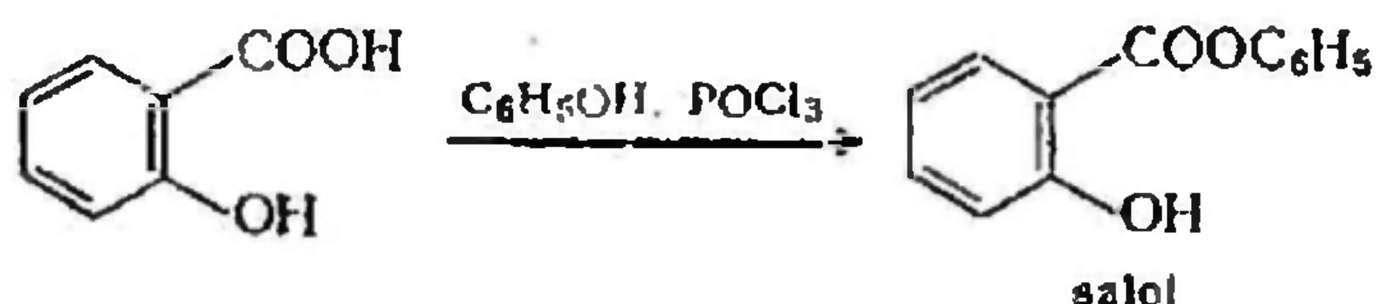
Muchos derivados del ácido salicílico se emplean como medicamentos. El más conocido de éstos es el *ácido acetilsalicílico*

(*aspirina*). Este se obtiene por la acción del acetanhidrido o del cloruro de acetilo sobre el ácido salicílico, además ocurre la acilación del hidroxilo fenólico:

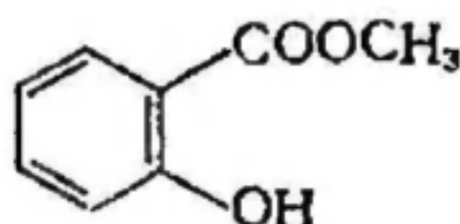


La aspirina es un medicamento antipirético y analgésico. Fue descubierto ya en el siglo pasado, sin embargo, hasta el momento no ha perdido su importancia.

Otro medicamento, el *salol*, un remedio contra las enfermedades estomacales-intestinales, es el éster del ácido salicílico y fenol:



En calidad de remedio externo en la composición de diferentes ungüentos se emplea también el *metilsalicilato* que es un producto de la combinación del grupo carboxilo del ácido salicílico con el alcohol metílico:



ACIDOS POLIHIDROXIBENZOICOS. CURTIENTES

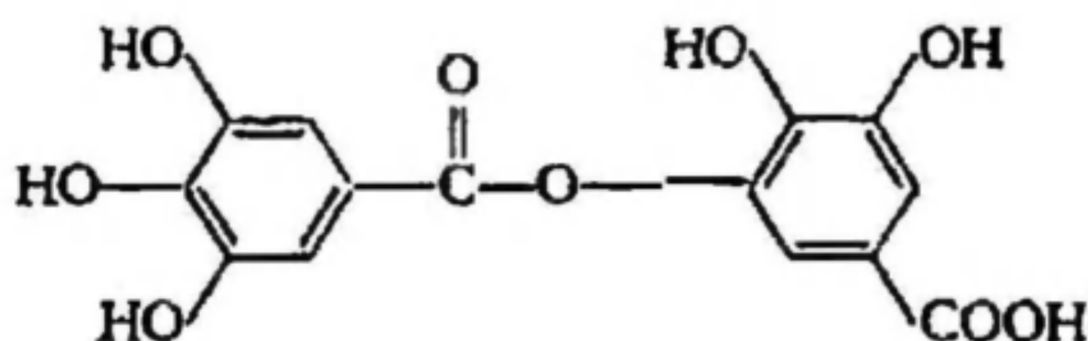
§ **144. Algunos representantes.** El *ácido gálico* por su estructura es el ácido 3, 4, 5-trihidroxibenzoico. Se encuentra en la Naturaleza como un componente de las agallas (véase posteriormente), de la corteza del roble, etc., de los cuales fue obtenido por primera vez a finales del siglo XVIII por Scheele. Es una sustancia cristalina, cuya temperatura de fusión es 293 °C, poco soluble en el agua fría y fácilmente, en la caliente. En el aire se oxida y oscurece. Al calentarlo pierde fácilmente el dióxido de carbono y se transforma en el pirogalol (véase § 73).

Otros ácidos fenólicos, en los cuales el grupo carboxilo se encuentra en posiciones *orto* o *para* respecto al hidroxilo, también se descarboxilizan con bastante facilidad (esto se refiere también al ácido salicílico).

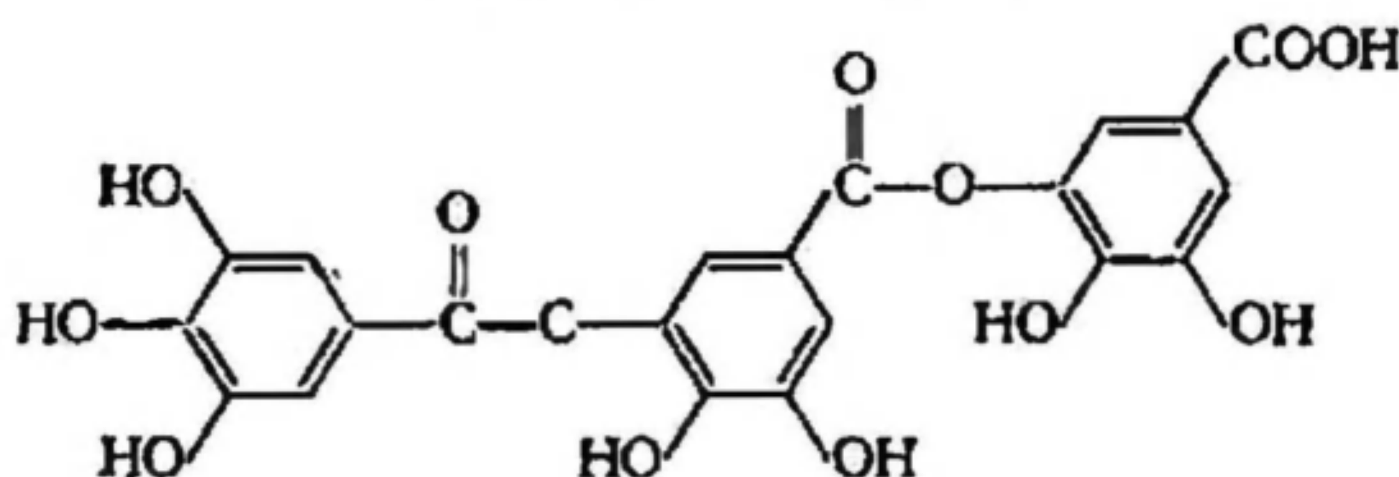
Curtientes. En el proceso del elaborado de los cueros, las pieles de los animales se someten al *curtido*, en el transcurso del cual aumenta la resistencia del cuero, disminuye la hinchazón bajo la acción del agua y se transmite la elasticidad necesaria.

Las sustancias que producen el curtido se denominan *curtientes*. En la actualidad para el curtido se utilizan sustancias inorgánicas (sales de cromo trivalente, de aluminio y otras), sustancias orgánicas de procedencia vegetal u obtenidas sintéticamente.

Unos de los curtientes más importantes son los *taninos* que se extraen de las agallas en las hojas del roble[1]. Son conocidas varios tipos de taninos. Muchos de éstos son ésteres, formados de varias moléculas del ácido gálico y que se nombran *dépsidos*:



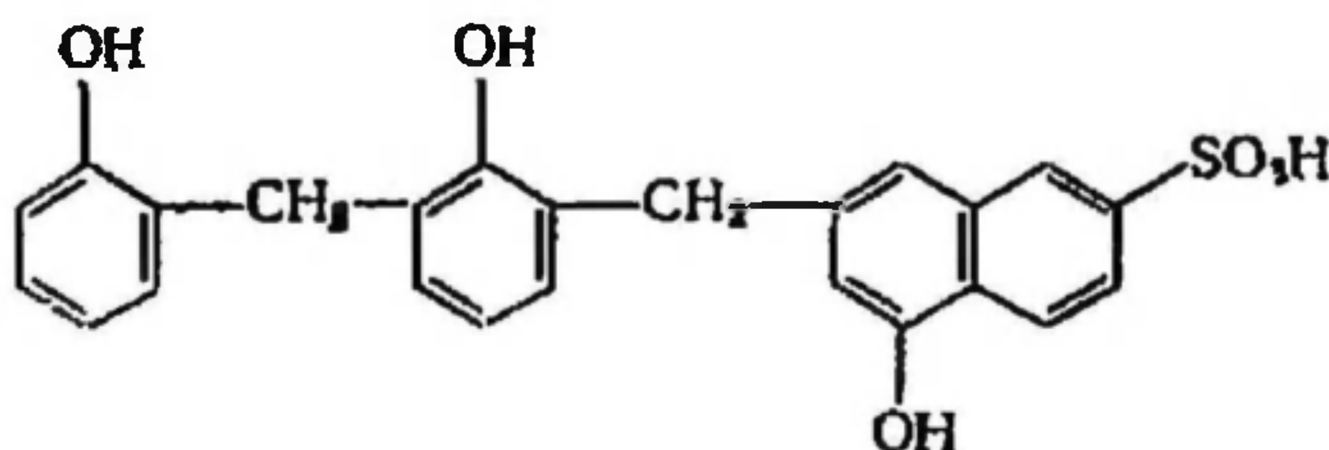
didépsido (ácido *m*-digálico)



tridépsido

Otros taninos son ésteres del ácido gálico con los carbohidratos, más frecuentemente, con la glucosa (glucósidos, véase § 153).

Los curtientes sintéticos por su naturaleza química son, por lo común, derivados sulfonados de los fenoles polinucleares, por ejemplo:

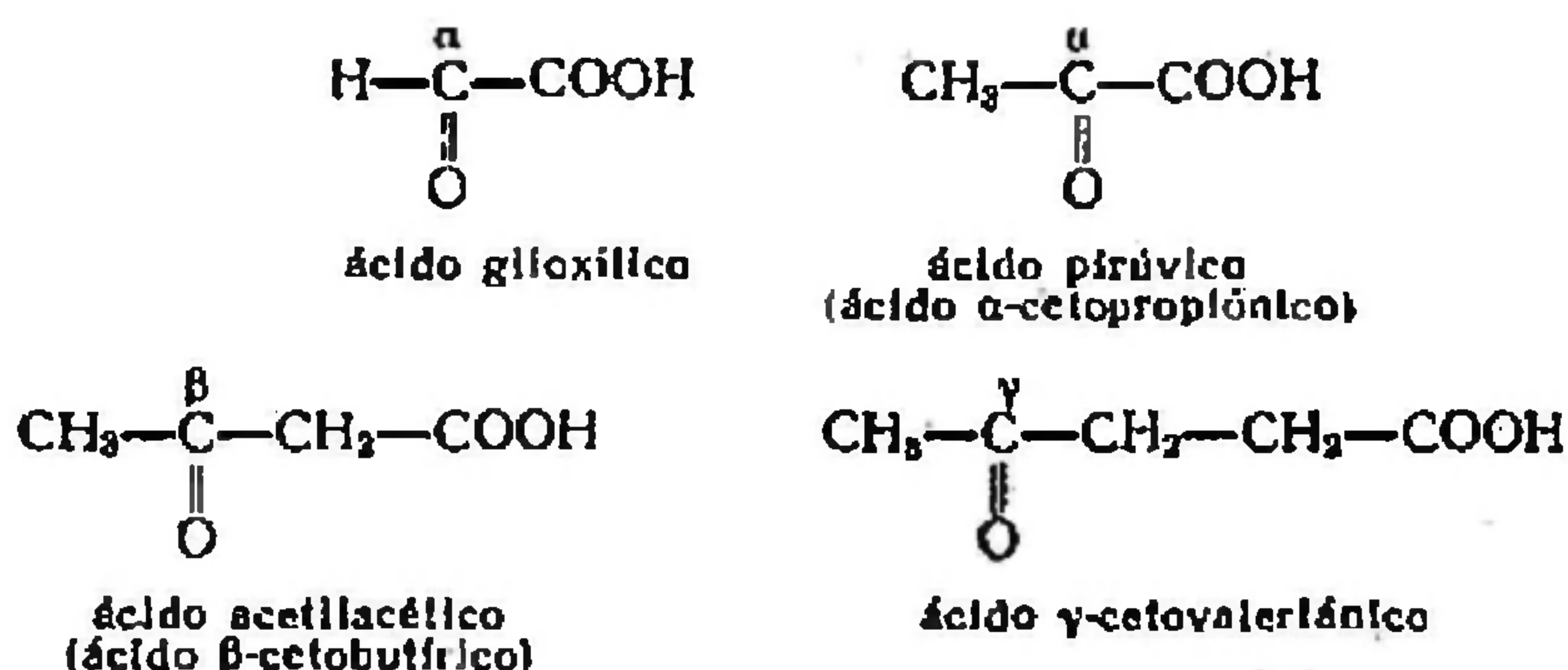


ACIDOS ALDEHIDICOS Y CETONICOS

§ 145. Nomenclatura. Isomería. Métodos generales de obtención. Los ácidos aldehídicos y cetónicos son compuestos heterofuncionales, en cuyas moléculas existen a la vez grupos oxo (el aldehído o el cetona) y carboxilo. El nombre de los ácidos aldehídicos y cetónicos se forma a base de los correspondientes ácidos

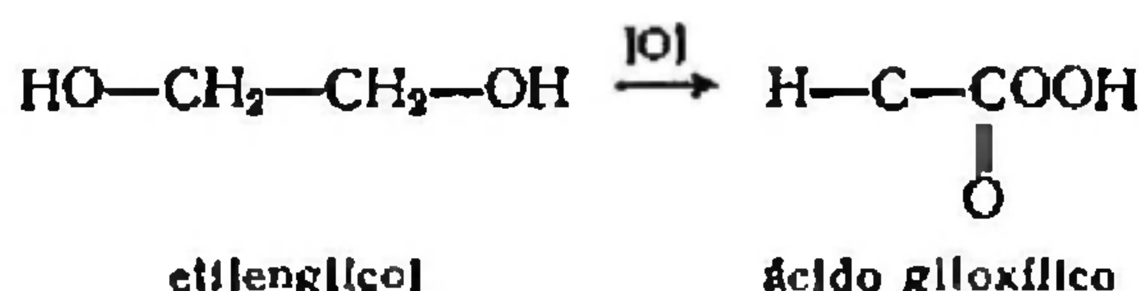
[1] Antes la tinta se preparaba mezclando tanina con sales ferrosas, esta solución es casi incolora, al oxidarse el hierro en el aire y al reaccionar la tanina, con éste, ocurría una "revelación" gradual de lo escrito, o sea, la formación de un tinte negro muy resistente.

carboxílicos indicando la posición del grupo carboxilo. A menudo se emplean también los nombres triviales de los ácidos:

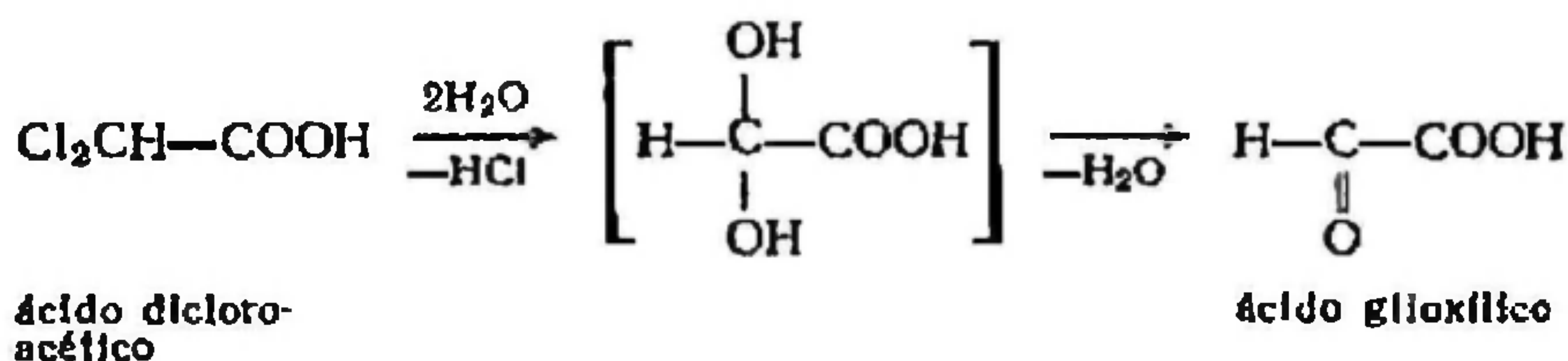


En la obtención de los ácidos aldehídicos y cetónicos pueden utilizarse muchas reacciones, con ayuda de las cuales puede introducirse un grupo carbonilo en el compuesto carboxílico, o por el contrario, el carboxilo en el compuesto que ya contiene el grupo aldehído o el cetona. Tales métodos son los siguientes.

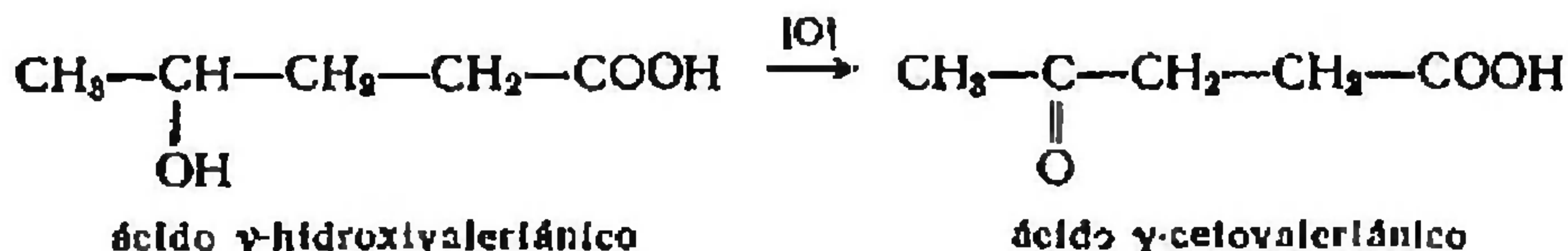
1. Oxidación de los glicoles:



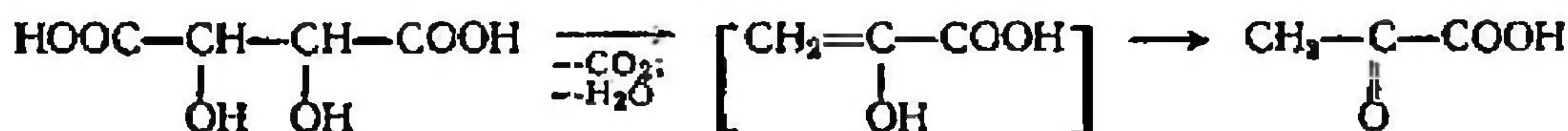
2. Hidrólisis de los ácidos dihalogenados:



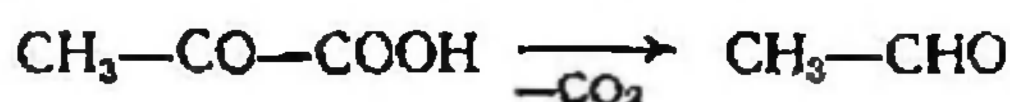
3. Oxidación de los hidroxiácidos:



§ 146. Representantes de los ácidos cetónicos. El más simple por su estructura es el ácido α-cetopropiónico, que por lo común se denomina *pirúvico*. Se obtiene por calentamiento del ácido tartárico. En el curso de esta reacción la molécula de ácido tartárico pierde el dióxido de carbono y agua:

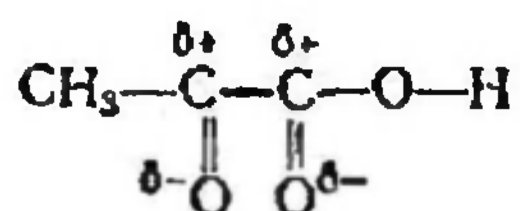


El ácido pirúvico es un líquido con olor característico. Al continuar calentándolo éste pierde otra molécula de dióxido de carbono y se convierte en el aldehído acético:



Esta reacción de descarboxilación con calentamiento es característica también de los otros ácidos α-cetónicos.

El grupo carboxilo del ácido pirúvico manifiesta propiedades propias de este grupo: son conocidas sales, ésteres, amidas y otros derivados del ácido pirúvico por el grupo carboxilo. El grupo cetona a su vez entra en las reacciones características a él: forma oximas, hidrazona, y fenilhidrazona, adiciona el bisulfito de sodio y el ácido cianhídrico. Todas las reacciones del grupo carboxilo transcurren en el ácido pirúvico con más facilidad que en las cetonas comunes. Esto es el resultado del aumento de la carga positiva en el carbono carbonílico bajo la acción del grupo carboxilo:



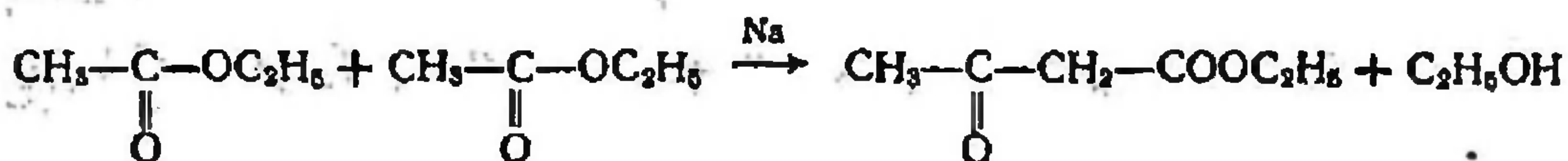
A su vez el grupo carbonilo ejerce una influencia sobre el carboxilo, aumenta su acidez: por eso el ácido pirúvico es casi 500 veces más fuerte que el propiónico.

El ácido β-cetónico más simple por su estructura se denomina *acetilacético* $CH_3—CO—CH_3—COOH$. Al igual que todos los otros ácidos β-cetónicos, en el estado libre es inestable, se descompone con desprendimiento del dióxido de carbono:



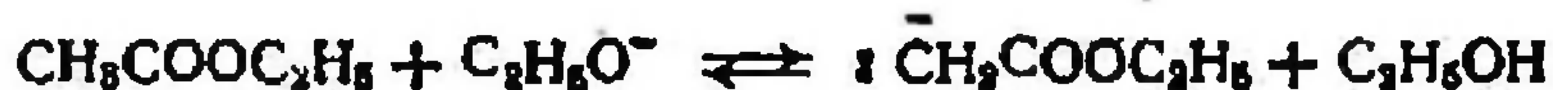
Las sales, ésteres y otros derivados funcionales del ácido acetilacético son completamente estables. Entre los derivados del ácido acetilacético una importancia especial la tiene su éster etílico denominado habitualmente *éster acetilacético.* Este se obtiene por *condensación de esterificación*, al igual que los otros ésteres de ácidos β-cetónicos.

§ 147. Condensación de esterificación. La condensación de esterificación es la interacción de dos moléculas del éster de ácido carboxílico alifático con la formación del éster del ácido β-cetónico

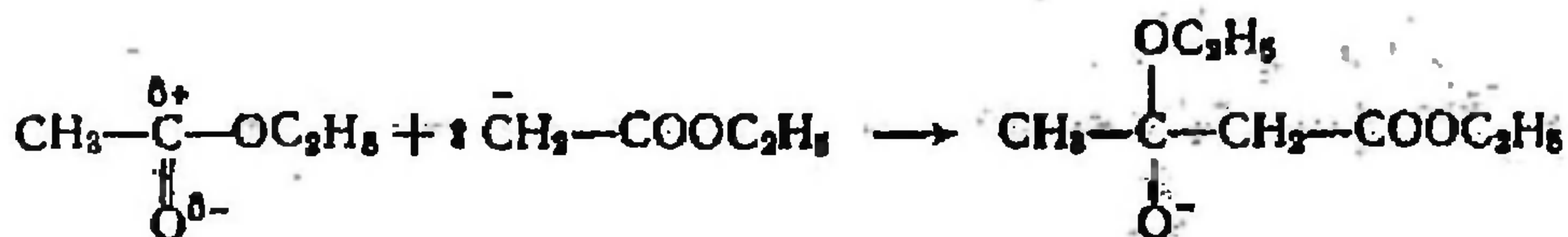


Como agentes de condensación, además del sodio metálico, pueden servir los alcoholatos, amida e hidruro de sodio.

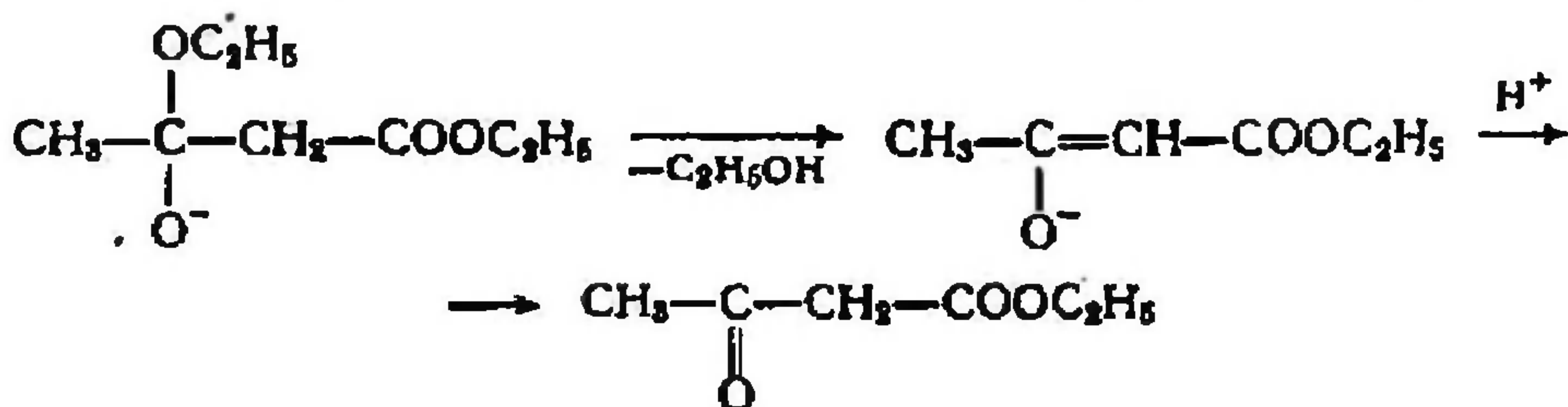
El mecanismo de esta reacción recuerda la condensación aldólica, estudiada anteriormente (véase la pág. 230). Ante todo, bajo la acción de una base fuerte (etilato de sodio) se separa un protón del grupo CH_3 del éster acetilacético y se forma un *carbanión*:



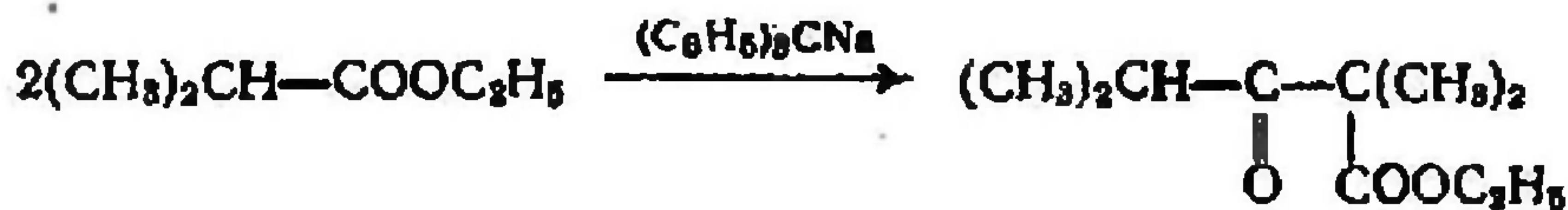
Este carbanión juega posteriormente el papel de componente metilénico: adicionándose a la otra molécula del éster acetilacético que sirve de componente carbonílico:



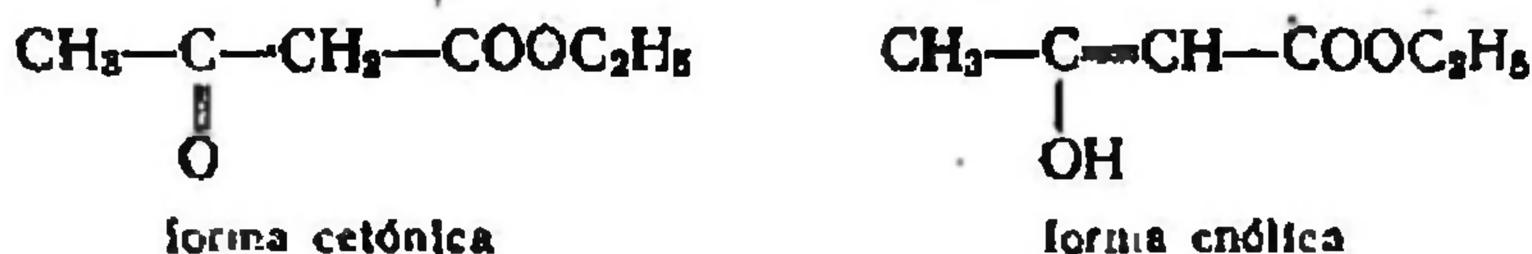
Después de desprenderse la molécula del alcohol se forma un nuevo anión, el cual, al descomponerse la mezcla reaccionante con un ácido diluido, se transforma en el éster acetilacético:



De manera similar al éster acetilacético, entran en la condensación de esterificación también otros ésteres de la fórmula general RCH_2COOR'. Los ésteres del tipo $R_2CHCOOR'$ no pueden condensarse bajo la acción del sodio, la reacción sólo transcurre al emplear agentes de condensación más fuertes, por ejemplo, el trifenilmetilsodio $(C_6H_5)_3CNa$:



§ 148. Tautomería del éster acetilacético. El éster acetilacético fue el primer compuesto orgánico, para el cual fue descubierto y estudiado el fenómeno de la *tautomería*, que es la coexistencia de dos formas isómeras que se encuentran en equilibrio y pueden transformarse fácilmente una en otra (isomería dinámica). Para el éster acetilacético se trata de las siguientes estructuras:



La transformación mutua de ambas formas reside en el desplazamiento del doble enlace (o sea, de los electrones π movibles) y del hidrógeno:



Este tipo de tautomería se denomina *ceto enol*. Este es un caso particular de la tautomería con migración del hidrógeno, o sea, de la *prototropía*. En el caso a cuestión el hidrógeno adquiere la movilidad bajo la influencia de los grupos CO y COOR.

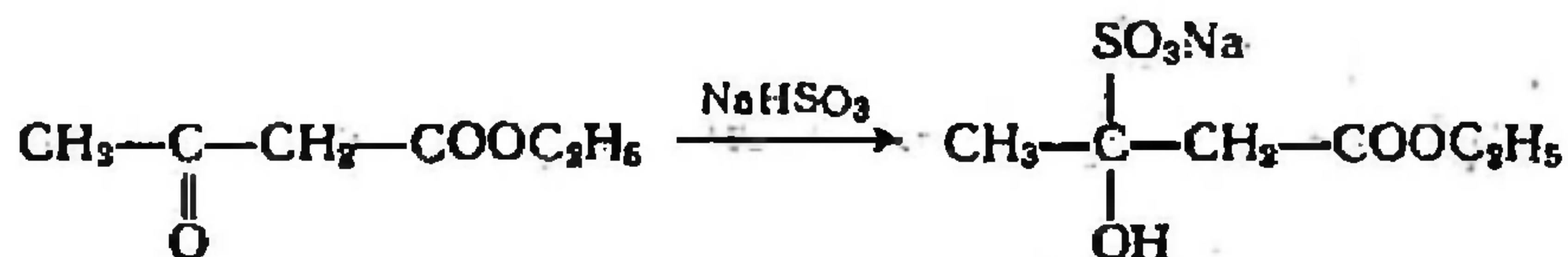
La conclusión sobre la existencia de las formas enólicas y cetónicas del éster acetilacético fue primeramente hecha al estudiar las propiedades químicas de este compuesto (véase posteriormente), más tarde ambas formas pudieron ser separadas en los estados individuales. Si disolvemos el éster acetilacético común (él contiene ~93% de la forma cetónica y ~7% de la enólica) en el éter de petróleo y lo enfriamos mucho, por ejemplo, hasta —78 °C con hielo seco en la acetona, la forma cetónica se desprende en forma de cristales que se funden a —39 °C (la densidad de forma cetónica pura es d_4^{10} 1,0368, el índice de refracción es n_D^{10} 1,4425). Poco a poco ella se transforma en una mezcla en equilibrio de las formas cetónica y enólica. La forma enólica se obtiene mucho más fácil mediante la destilación del éster acetilacético, ya que la forma enólica hierve a una temperatura más baja que la forma cetónica, el punto de fusión es —44 °C, la densidad relativa, d_4^{10} 1,0119 y n_D^{10} 1,4480. Al pasar un tiempo la forma enólica se convierte también en la mezcla en equilibrio.

La transformación mutua de las formas tautómeras del éster acetilacético se acelera con los ácidos y álcalis. Hasta insignificantes huellas de un álcali que caen en el líquido de los cristales de los recipientes de laboratorio, del humo del tabaco, ejercen una fuerte acción catalítica. El contenido de la forma cetónica y de la enólica en las soluciones, depende de la naturaleza del disolvente y de la temperatura. Por ejemplo, la solución del éster acetilacético en el agua contiene un 0,4% de la forma enólica; en el metanol, 6,87%; en el benceno, 16,2% y en el hexano, 46,4%.

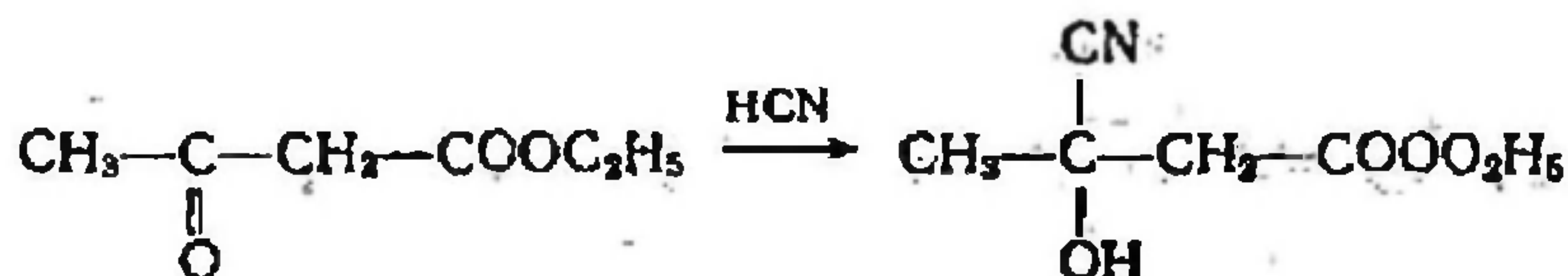
El éster acetilacético común experimenta reacciones tanto de la forma cetónica, como de la enólica. Además, a pesar del pequeño contenido de la forma enólica en el éster acetilacético en equilibrio, en las correspondientes reacciones todo el éster acetilacético puede transformarse en un derivado de la forma enólica, ya que a medida que se consuma esta forma, la reserva de ella se completa nuevamente mediante la enolización de la forma cetónica.

Reacciones, características a la forma cetónica.

a) Adición del bisulfito de sodio con la formación de un derivado bisulfítico, característico a los compuestos carbonílicos:



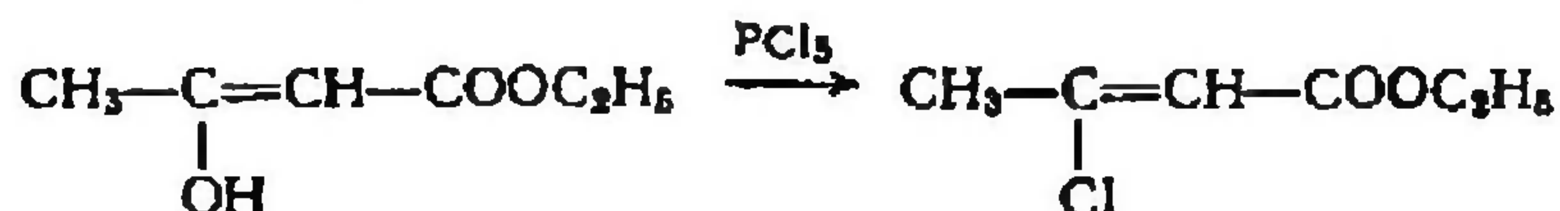
b) Adición del ácido cianhídrico con la formación de la cianhidrina:



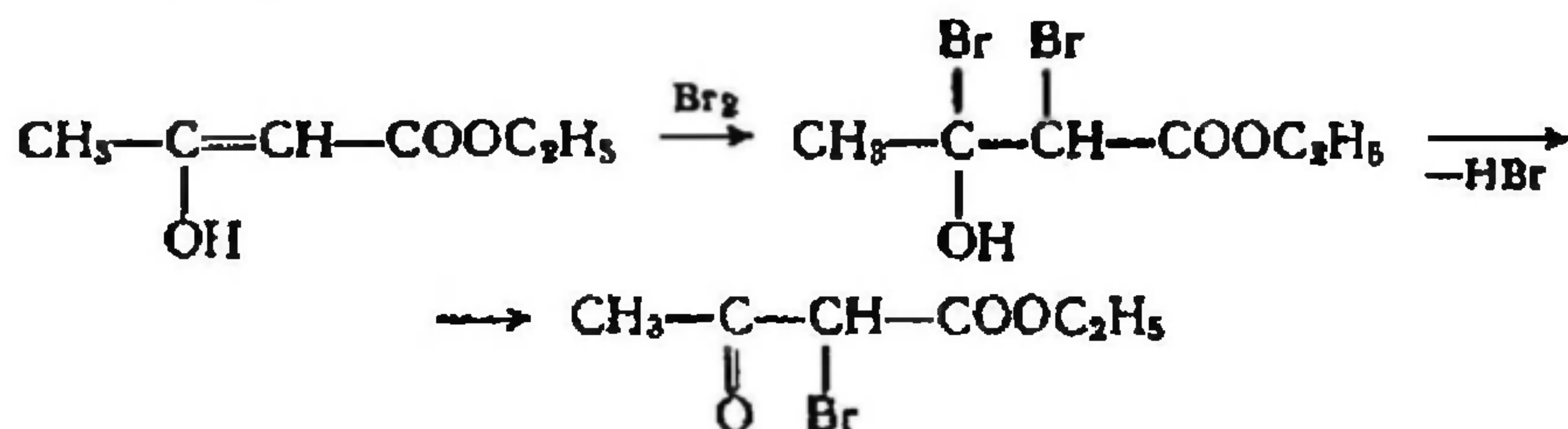
Reacciones, características a la forma enólica.

a) Una coloración rojo-violeta con la solución de cloruro de hierro, con esto ocurre la formación de quelatos de hierro.

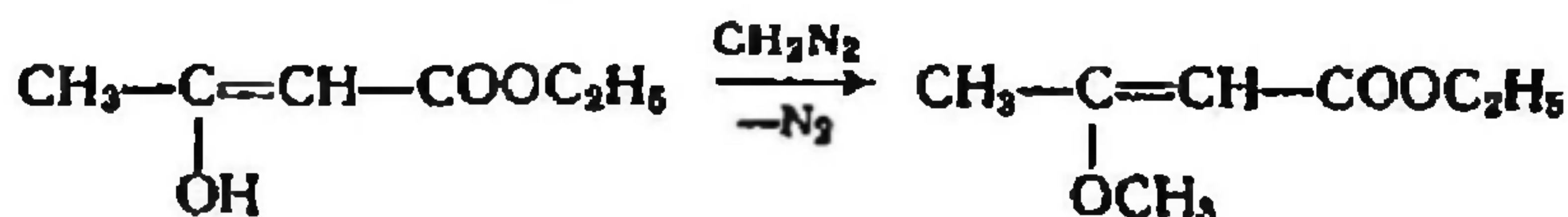
b) Reacción con el pentacloruro de fósforo, que conlleva a la formación del éster β-clorocrotónico:



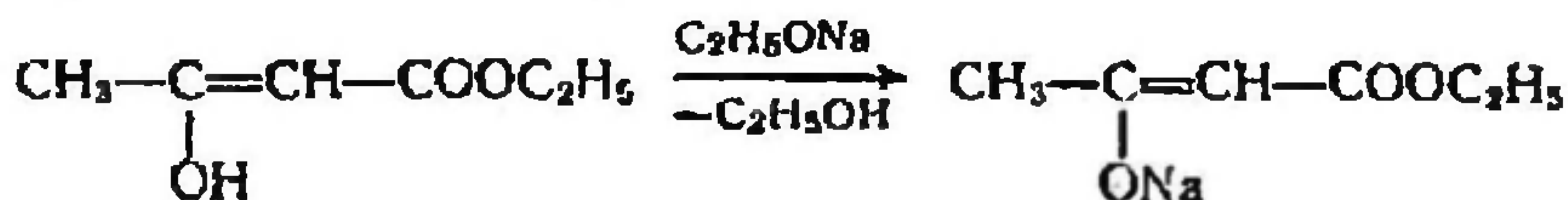
c) La rápida adición del bromo por el doble enlace en el frío. El dibromuro que se formó primeramente elimina con facilidad el bromuro de hidrógeno y se transforma en un derivado de la forma *cetónica*, o sea, en el éster α-bromoacetilacético:



d) Alquilación por el grupo OH mediante el diazometano:

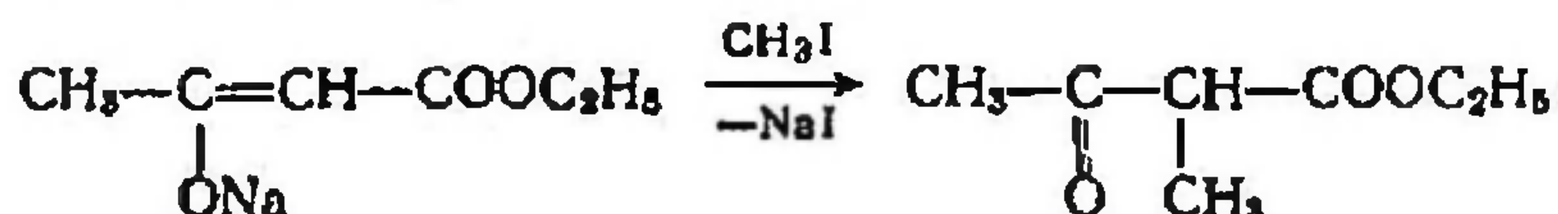


e) Reacción con el sodio metálico, alcoholato de sodio o álcali que conlleva a la formación del *éster Na-acetilacético* (alcoholato del éster β-hidroxicrotónico):



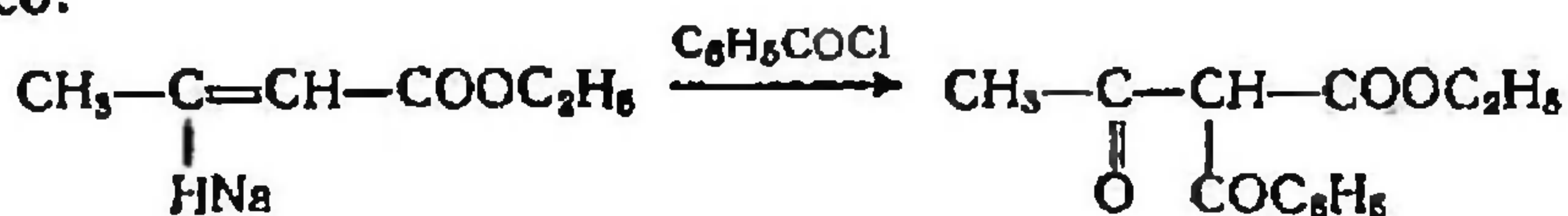
El éster Na-acetilacético tiene gran importancia para la síntesis de diversos compuestos orgánicos. Muchas síntesis, se realizan al actuar sobre él medios de alquilación y acilación. Una particularidad importante e interesante de estas reacciones es el *traslado del centro reaccionante.*

La reacción de *alquilación* transcurre de la forma siguiente:

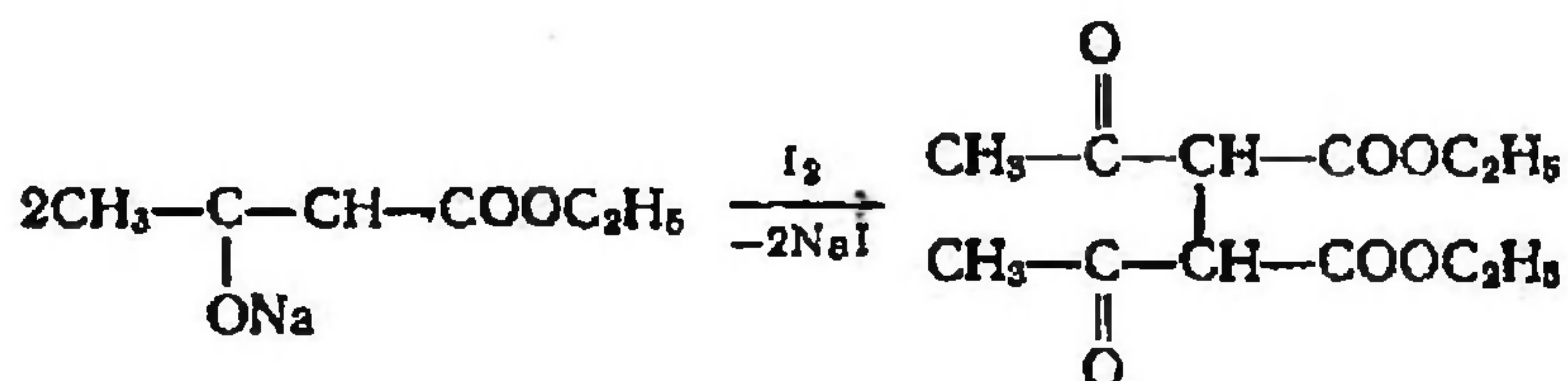


En esta reacción el radical del halogenuro de alquilo no ocupa el lugar de su antecesor, o sea, del átomo de sodio que está unido al oxígeno, sino que se encuentra en el carbono α.

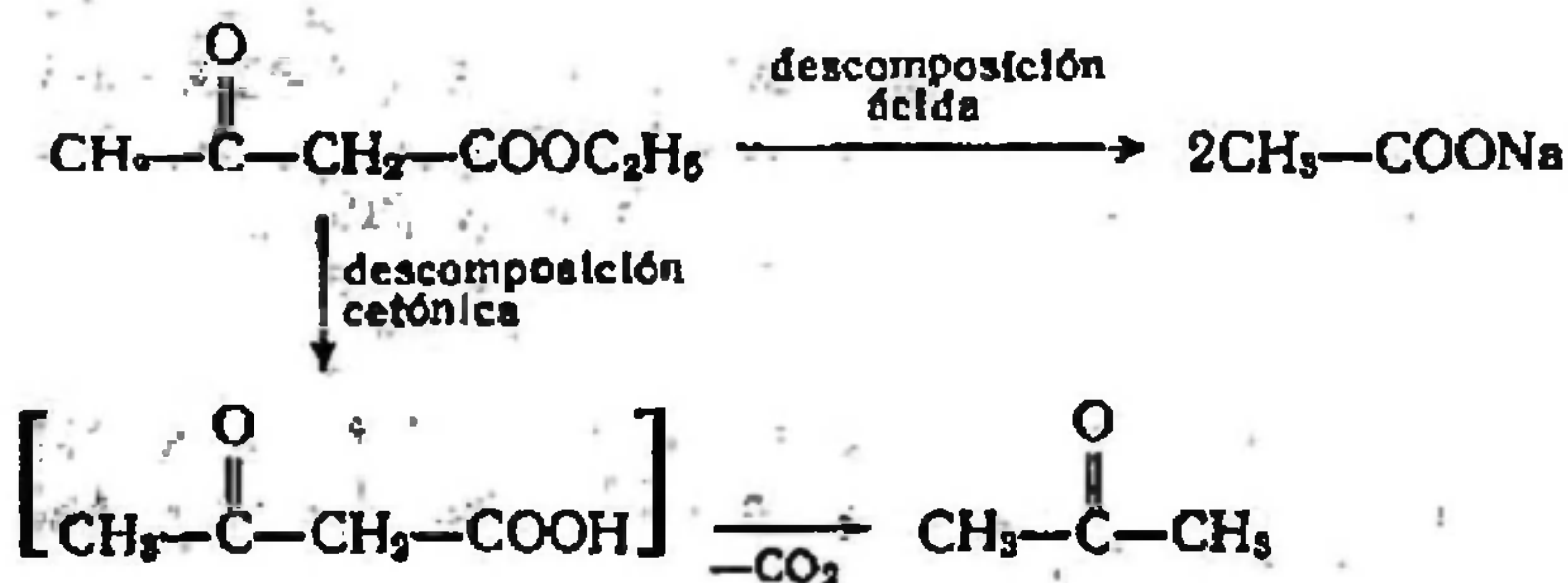
Por el mismo esquema se produce la *acilación* del éster Na-acetilacético:



Por la acción del yodo puede efectuarse "el empalme" de dos moléculas del éster acetilacético que transcurre por un esquema similar:



§ 149. Síntesis a base del éster acetilacético. Los ésteres acetilacéticos sustituidos, obtienidos mediante la alquilación o acilación, son interesantes no de por si, sino como productos iniciales para las transformaciones siguientes. Gran importancia tienen las reacciones de descomposición cetónica y ácida de estos compuestos. Consideremos éstas ante todo en el ejemplo del propio éster acetilacético:

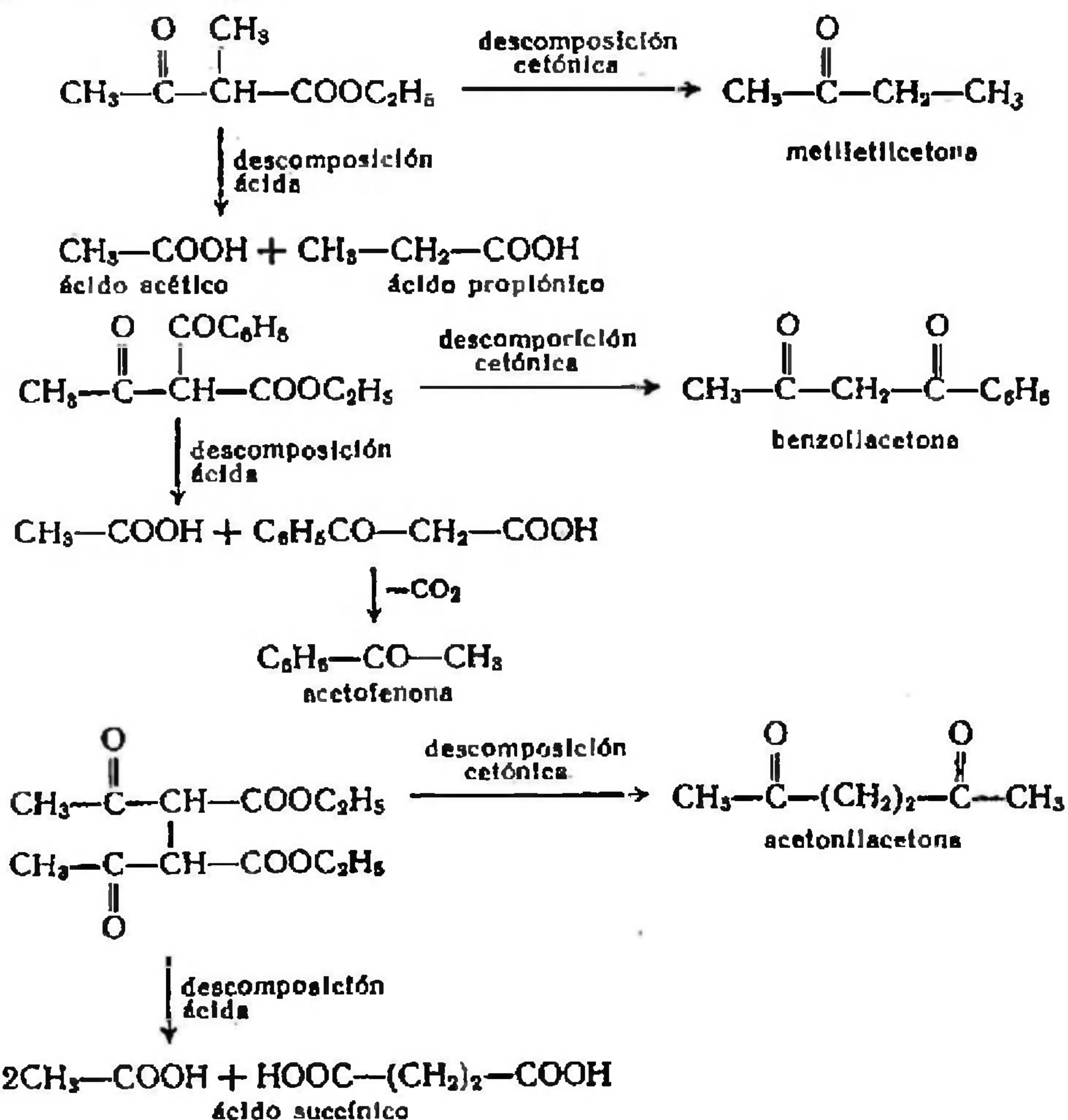


El proceso de *descomposición ácida*, que transcurre por la acción del álcali alcohólico concentrado, formalmente se reduce a la ruptura del enlace entre el carbono α y el grupo cetona y a

la adición del agua (álcali) mediante simultánea hidrólisis del agrupamiento de éster, con la particularidad de que se forman dos moléculas de acetatos. En la realidad este proceso es mucho más complejo, por eso su mecanismo aquí no se estudia.

Bajo la acción de los álcalis débiles o de ácidos minerales diluidos se produce la saponificación del agrupamiento de éster y se elimina el ácido acetilacético libre. Al igual que todos los ácidos β-cetónicos, éste es inestable: ocurre la *descomposición cetónica*, o sea, se separa el dióxido de carbono y se forma una cetona, en el caso dado, la acetona.

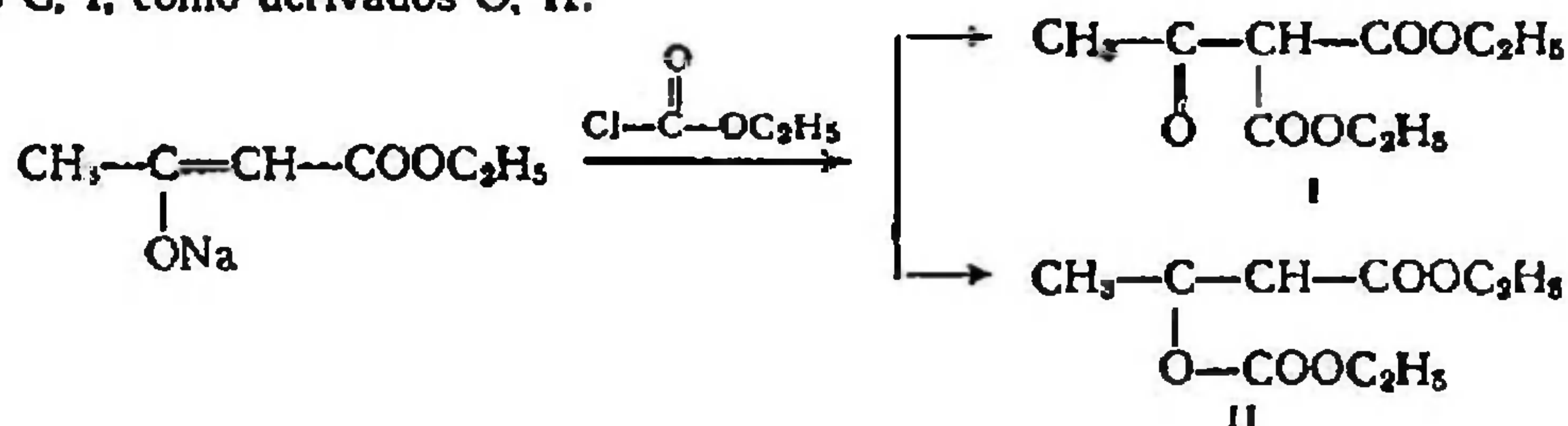
De forma completamente análoga pueden someterse a las descomposiciones cetónica y ácida los ésteres acetilacéticos sustituidos, en este caso pueden ser obtenidos cetonas más complejas, homólogos del ácido acético, dicetonas, ácidos dicarboxílicos y otros. Así, por ejemplo, en la descomposición de los derivados del éster acetilacético, descritos anteriormente (pág. 388) se forman los productos siguientes:



En la práctica con la ayuda del éster acetilacético pueden obtenerse cualesquiera metilcetonas de fórmula general $CH_3—CO—$

—R, homólogos del ácido acético RR'CH—COOH, dicetonas, ácidos dicarboxílicos.

§ 160. **Tautomería y reactividad dual.** Volvamos nuevamente a las reacciones de alquilación y acilación del éster Na-acetilacético. Como ya hemos dicho, en estas reacciones se forman derivados de la forma cetónica (derivados C). Son conocidas, sin embargo, también reacciones, en las cuales se obtienen derivados de la forma enólica (derivados O). Así, por ejemplo, en la combinación del éster clorocarbónico con el éster Na-acetilacético, se forman tanto derivados C, I, como derivados O, II:



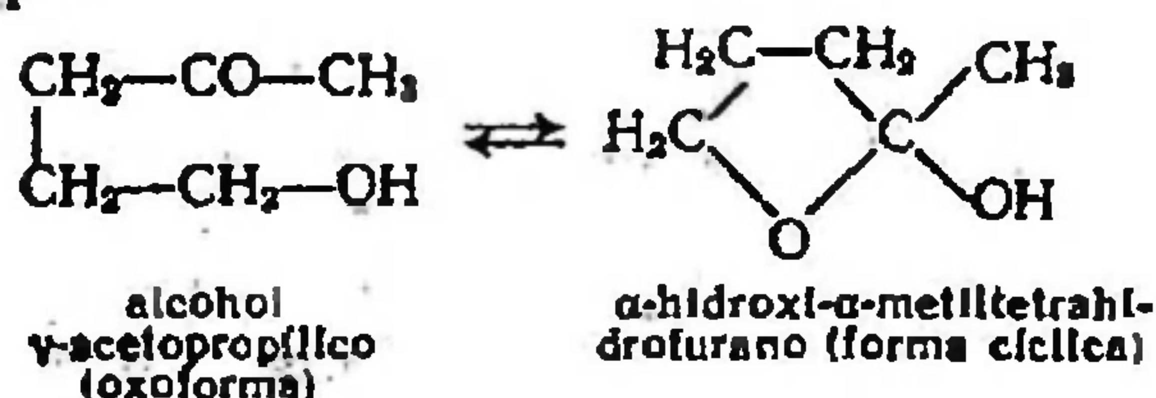
Surge la pregunta ¿se formaran derivados C y O de una misma sustancia (éster Na-acetilacético, que tiene una estructura enólica) o el enolato del éster acetilacético que le corresponde por su estructura es la fuente de derivado O, y la fuente de derivado C será otra forma tautómera del derivado sódico, CH_3—CO—CHNa—$COOC_2H_5$? ¿Podría ser, que el éster Na-acetilacético, al igual que el éster acetilacético, sea capaz para la tautomería?

En forma general, para que la pregunta se emplee para todos los compuestos tautómeros, ella puede formularse así: ¿están enlazados directamente la reactividad dual y la tautomería, o la formación de dos series de derivados puede también observarse cuando no existe la tautomería? Esta pregunta sirve como objeto de discusión hasta el momento.

Una demostración convincente de que la reactividad dual puede observarse también cuando no existe la tautomería (o sea, sin la existencia de dos formas isómeras que se transforman mutuamente) está dada en los trabajos de A. N. Nesmeiánov. En la práctica ambos fenómenos están, por lo común, entrelazados y la reactividad dual es difícil de separar del fenómeno de la tautomería.

Conjuntamente al éster acetilacético la tautomería ceto enol puede detectarse también en una serie de otras sustancias, con la particularidad de que la estabilidad de ambas formas puede ser diferente. La estructura de estas sustancias puede representarse en forma general por la fórmula X—CH_2—Y, donde X y Y — son grupos RCO, COOR, CN, NO_2.

El equilibrio de las formas ceto enólicas y la reactividad dual de los compuestos β-dicarbonílicos antes estudiados, son uno de los ejemplos del fenómeno en la Química orgánica más difundido. Así, la tautomería (o la reactividad dual) se detecta en los compuestos que contienen a la vez un grupo hidroxilo y uno carbonilo, por ejemplo:

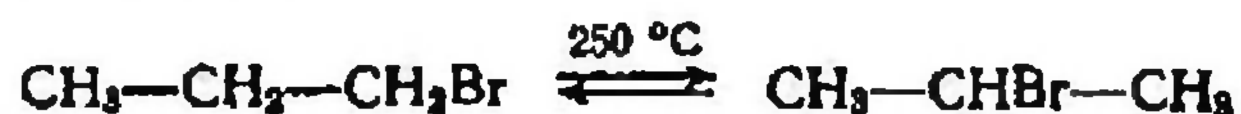


Esta forma de tautomería tiene mayor importancia en la serie de los carbohidratos, en que serán estudiados más detalladamente.

En la actualidad se entiende por tautomería la isomería dinámica, que es un equilibrio de formas, capaces de transformarse una en otra. Con el estudio profundo puede determinarse que entre la tautomería y la isomería no existe en esencia un límite nítido.

Así, las formas cetónica y enólica del éster acetilacético, que se encuentran en un equilibrio tautómero a temperatura ambiente, al enfriarlas hasta —70 °C, se convierten en isómeros estables, que existen por separado. Pues, en las condiciones del invierno antártico nos veremos obligados a hablar ya no de la tautomería, sino de la isomería de estos compuestos.

Por otra parte, los bromuros de propilo y de isopropilo en condiciones normales son isómeros estables que existen por separado. Al calentarlos hasta 250 °C entre ambas sustancias se establece un equilibrio tautómero:



CAPITULO 19

Carbohidratos

Los carbohidratos son sustancias con una composición de $C_nH_{2n}O_n$ que tienen una importancia bioquímica de primer grado y están difundidos en la Naturaleza viva. A ellos pertenecen diferentes sustancias sacáridas, el almidón y la celulosa. El nombre de *carbohidrato* se conserva por ellos desde el tiempo en que la estructura de estos compuestos todavía no era conocida, pero ya estaba establecida su composición que respondía a la fórmula general $C_n(H_nO)_m$. Por esta fórmula, los carbohidratos se consideraban como hidratos de carbono, o sea, compuestos del carbono con el agua "carbo-hidratos".

§ 151. Clasificación. Propiedades físicas. Estado natural. La clase de los carbohidratos comprende:

Los *monosacáridos*, que son compuestos que tienen la naturaleza química de los hidroxialdehídos o de las hidroxicetonas, pero que existen principalmente en formas tautómeras cíclicas.

Los *oligosacáridos* (del griego *oligos*, escaso, poco numeroso), son productos de la condensación de varias moléculas de monosacáridos entre sí con desprendimiento de agua (como el tipo de los éteres). Los oligosacáridos más importantes son los *disacáridos*, cuyas moléculas están formadas por dos residuos de monosacáridos.

Los *polisacáridos* son sustancias macromoleculares, productos de la condensación de gran número de las moléculas de monosacáridos.

Los *monosacáridos*, en dependencia del número de átomos de oxígeno que entran en su composición (con frecuencia este número es igual al de átomos de carbono) se dividen en los grupos, de las *tetrosas*, *pentosas*, *hexosas*, etc. En dependencia de si en la molécula de los monosacáridos hay un grupo aldehído o un grupo cetona, éstos se dividen en *aldosas* y *cetosas*. La clasificación de los carbohidratos puede representarse por el siguiente esquema:

Monosacáridos	*Disacáridos* $C_{12}H_{22}O_{11}$
Tetrosas $C_4H_8O_4$	sacarosa
eritrosa	lactosa
treosa	maltosa
Pentosas $C_5H_{10}O_5$	celobiosa
arabinosa	*Polisacáridos*
xilosa	$(C_5H_8O_4)_n$
ribosa	pentosanos
Hexosas $C_6H_{12}O_6$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
glucosa	celulosa
manosa	almidón
galactosa	glicógeno
fructosa	

De toda la variedad de monosacáridos los más difundidos son las aldopentosas y aldohexosas. Todos los monosacáridos mostrados en el esquema, excluyendo la fructosa, pertenecen a las aldosas. La aldohexosa más difundida es la glucosa.

La *glucosa* también recibe el nombre de *azúcar de uva*, por encontrarse en el jugo de uvas. Además de encontrarse en las uvas, la glucosa está contenida también en otras frutas dulces y en general en diferentes partes de las plantas. La glucosa está no menos difundida en los organismos animales: alrededor de 0,1 % de ésta se contiene en la sangre. La glucosa es repartida por la sangre por todo el cuerpo y sirve de fuente básica de energía en el organismo. Esta entra en la composición de los disacáridos naturales más importantes: sacarosas, maltosas, lactosas y de los polisacáridos, como la celulosa y el almidón.

Otro monosacárido que está difundido ampliamente en el mundo vegetal es la *fructosa* (cetohexosa) o *azúcar frutal*. Al igual que la glucosa, la fructosa se encuentra en las frutas dulces, entra en la composición del disacárido nombrado sacarosa y del polisacárido nombrado inulina (por hidrólisis de esta última comúnmente se obtiene la fructosa). Extrayendo de las flores los jugos dulces, las abejas preparan la miel, que por su composición química representa fundamentalmente una mezcla de glucosa y fructosa. Esta mezcla se forma en la hidrólisis fermentativa de la sacarosa que se contiene en los jugos extraídos por la abejas.

Otros monosacáridos casi no se encuentran en forma libre en la Naturaleza, pero entran en la composición de importantes oligo y polisacáridos. Así, por ejemplo, la *xilosa* (o *azúcar de madera*) es un componente del polisacárido *xilano*, que acompaña a la celolosa en la paja, en los tallos del maíz, del algodón; la *arabinosa* se encuentra en las plantas en forma del polisacárido *arabano*, que entra en la composición de la goma de guinda, de la goma arábica (de aquí proviene el nombre de arabinosa); la *ribosa* tiene gran importancia biológica por su relación con los ácidos nucleícos (véase § 175); la *manosa* es un componente de

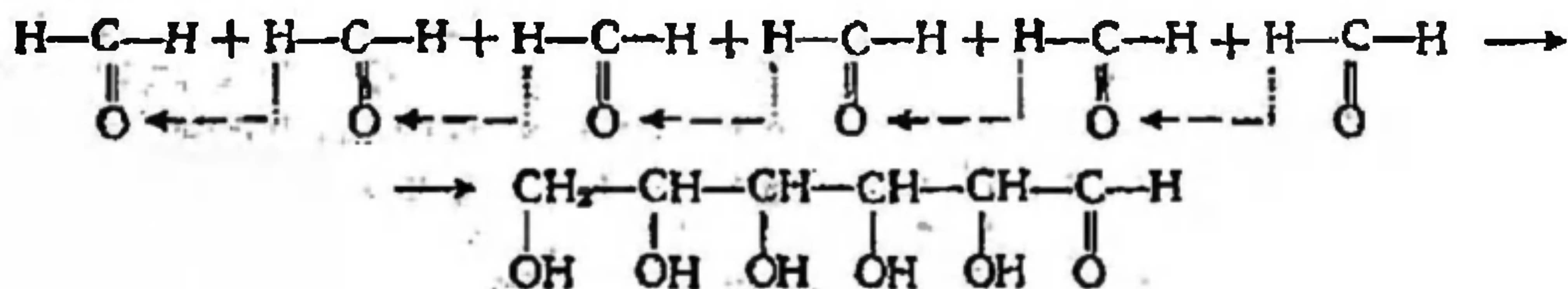
los polisacáridos *mananos* y la *galaxtosa* entra en la composición del disacárido *lactosa*, o sea, del *azúcar láctico*.

En la clase de los carbohidratos nos encontraremos con las particularidades más complejas que pueden tener los compuestos orgánicos. Los monosacáridos pueden existir en una serie de formas tautómeras. La presencia en sus moléculas de átomos de carbono asimétricos conlleva a la aparición de un gran número de estereoisómeros ópticamente activos. Así, la sustancia de composición $C_6H_{12}O_6$ puede formar alrededor de 100 formas isómeras estructurales y espaciales o modificaciones tautómeras.

Los mono- y disacáridos son sustancias cristalinas incoloras muy solubles en el agua. Todos ellos son ópticamente activos y poseen sabor dulce. Es conocido por todos el azúcar de caña (o de remolacha) que es un típico representante de los disacáridos, o sea, la *sacarosa*.

Los polisacáridos son compuestos de alto peso molecular. Ellos poseen propiedades propias de las sustancias de este tipo: no se funden y forman soluciones coloidales. La particularidad común de los oligo- y polisacáridos es su capacidad hacia la hidrólisis, con la formación de monosacáridos.

La fuente de carbohidratos en la Naturaleza es el proceso de *fotosíntesis:* así se nombra la transformación del ácido carbónico del aire mediante la energía solar en los azúcares. Este proceso transcurre en las hojas verdes de las plantas expuestas a la luz solar. Como catalizador sirve la *clorofila* que es un pigmento verde de las hojas. Los métodos de obtención sintética de los carbohidratos no tienen importancia en la práctica, aunque en principio éstos métodos son conocidos. La primera síntesis de las sustancias sacáridas fue realizada en el año 1861 por A. M. Bútlerov, al tratar el formaldehído con el agua de cal. La reacción consiste en la condensación aldólica de varias moléculas del formaldehído:

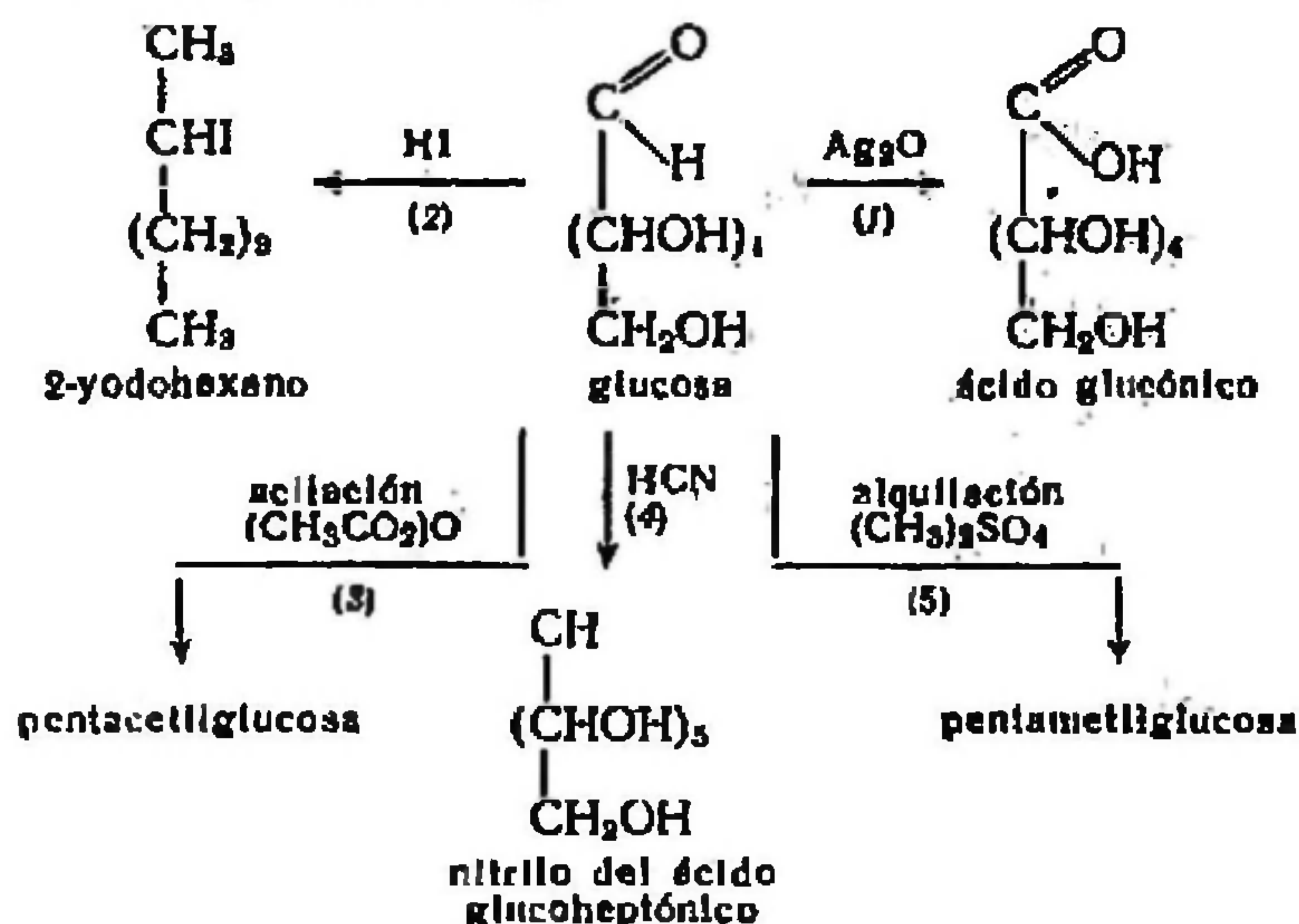


MONOSACARIDOS

§ 152. Estructura. *Fórmulas aldehídicas.* La estructura de los monosacáridos la estudiaremos en el ejemplo de la *glucosa*.

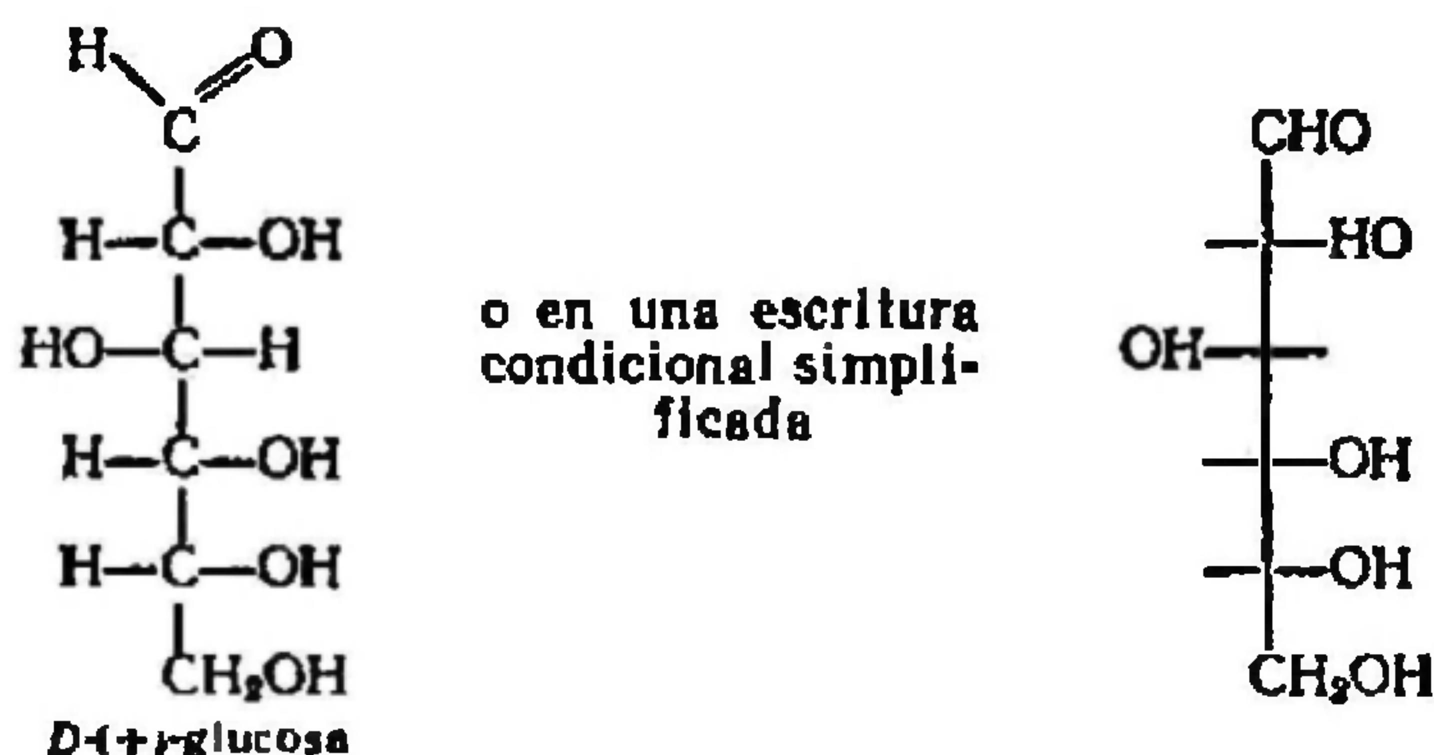
Por primera vez ésta fue obtenida en el año 1811 por el químico ruso G. Z. Kirchhoff, mediante la hidrólisis del almidón. A finales de los años 60 del siglo pasado A. A. Kolli (Universidad de Moscú) demostró que en la molécula de la glucosa existen cinco grupos hidroxilos. El sexto átomo de oxígeno evidentemente debe entrar en la composición del grupo aldehído, puesto que la

glucosa da muchas reacciones cualitativas del grupo aldehído, o sea, se oxida con el óxido de plata (reacción *1*), adiciona al ácido cianhídrico (reacción *4*):



La existencia de una cadena no ramificada de átomos de carbono en la glucosa es resultado de la tarnsformación de ésta, bajo la acción del yoduro de hidrógeno, en 2-yodohexano con una cadena normal de átomos de carbono (reacción *2*). La formación, como resultado de la acilación y de la alquilación (reacción *5*), de las *pentacetil-* y *pentametilglucosas*, correspondientemente, también demuestra la existencia en la glucosa de cinco grupos hidroxilos. Sin embargo, estos derivados están construidos de una forma no tan sencilla como podría pensarse, partiendo de la fórmula aldehídica de la glucosa. Estos derivados serán estudiados más adelante.

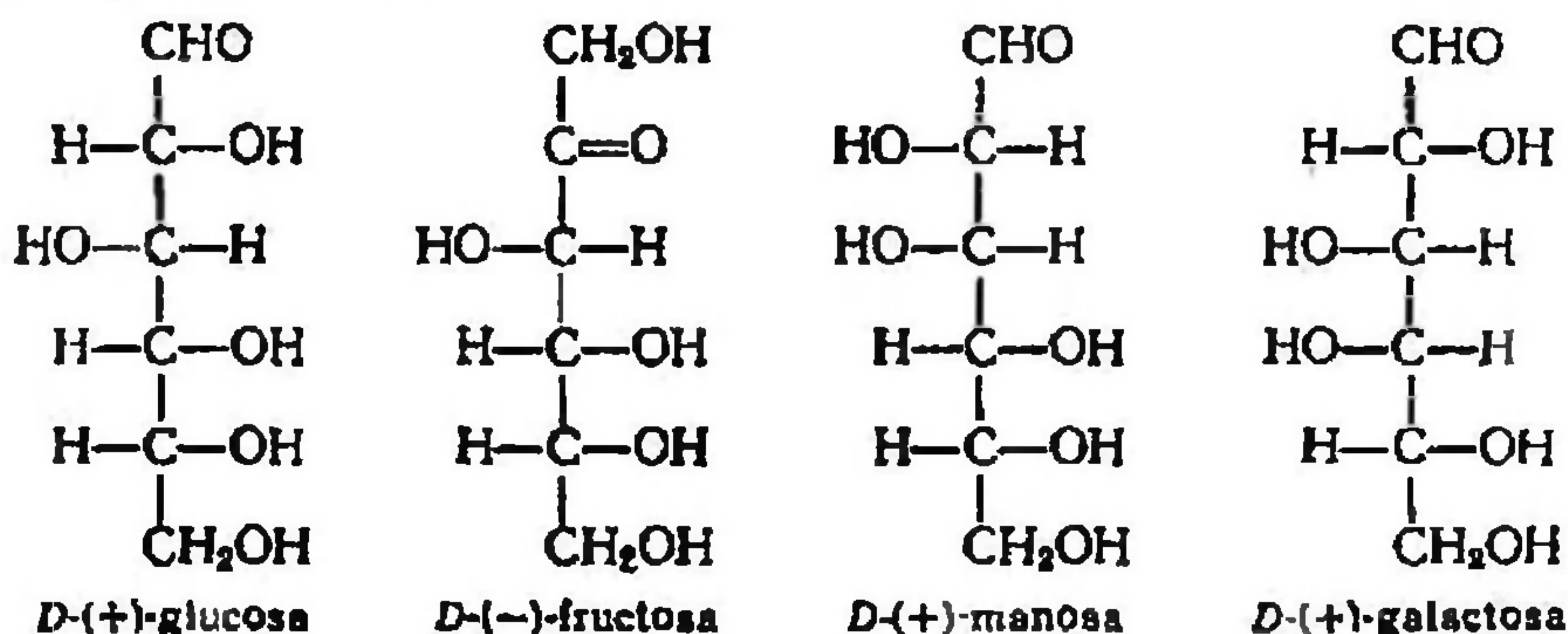
En las moléculas de las aldohexosas hay cuatro átomos de carbono asimétricos: las sustancias de tal estructura pueden tener 2^4, o sea, 16 estereoisómeros. A finales del siglo pasado en los trabajos clásicos de E. Fischer fue determinada la configuración (disposición espacial de los átomos) de glucosa dextrógira natural, que se expresa mediante la siguiente fórmula de proyección:



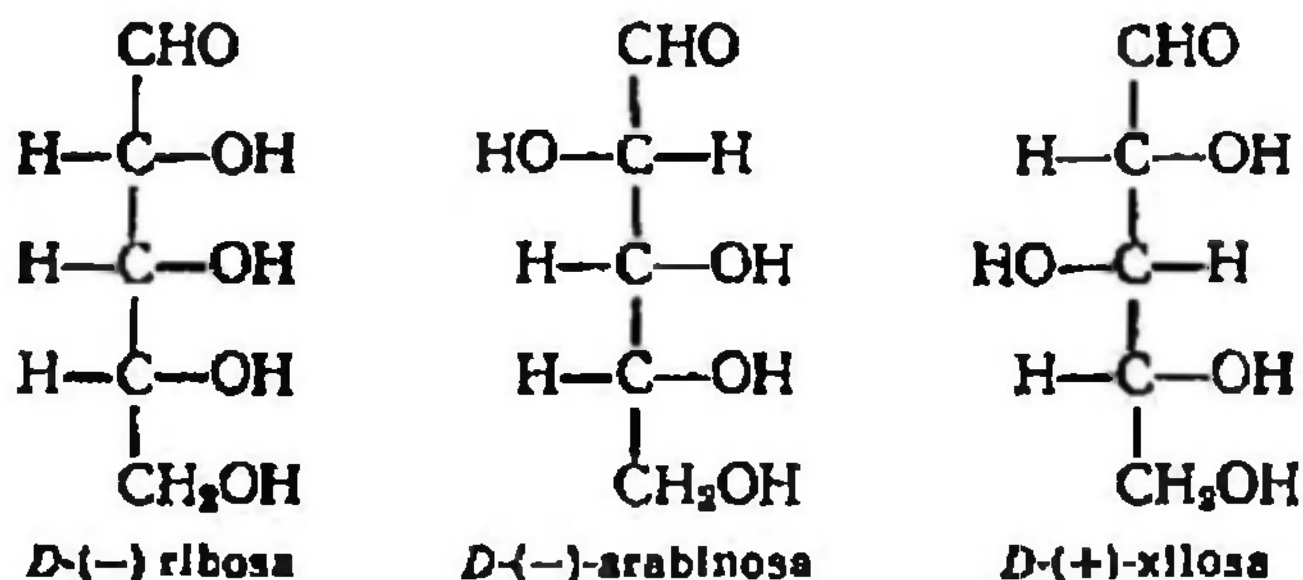
El signo (+)-indica la dirección de la rotación óptica y la *D* determina la configuración. La *designación condicional D, la obtienen aquellos azúcares en cuyas fórmulas de proyección el hidroxilo del átomo asimétrico más inferior se encuentra a la derecha.*

Otros monosacáridos pueden diferenciarse de la glucosa por el número de átomos de carbono, por tener un grupo cetona en lugar del aldehído (por ejemplo, la fructosa), como también por tener otra configuración de los centros asimétricos. Mostremos las fórmulas de algunos monosacáridos que se encuentran en la Naturaleza.

Aldo- y cetohexosas:



Aldopentosas:



Fórmulas cíclicas. Como ya recordamos, algunas de las propiedades de los monosacáridos no pueden ser explicadas por la fórmula de aldehído-alcohol. Así, la glucosa no entra en todas las reacciones características a los aldehídos, por ejemplo, ella no forma compuestos bisulfíticos, no produce coloración con la solución acuosa de fucsina, decolorada por el ácido sulfuroso. Resultó también que no todos los grupos hidroxilos de la glucosa tienen propiedades químicas iguales. Esto se revela en que al tratar la glucosa con el alcohol metílico y el cloruro de hidrógeno a la metilación se somete *uno* de sus hidroxilos, los restantes grupos hidroxilos se someten a la alquilación sólo en condiciones más severas (por metilación con el yoduro de metilo y el óxido de plata, el dimetilsulfato y álcali). En la pentametilglucosa que se obtiene por este método uno de los grupos metilos se desprende fácilmente en la hidrólisis y los otros se mantienen de una manera sólida.

Al disolver la glucosa en el agua se observa *una variación gradual del valor de la rotación especifica*, o sea, la llamada *mutarrotación*. La solución acuosa recién preparada de la glucosa tiene una rotación especifica $[\alpha]_D + 112°$; al estar durante un tiempo la solución preparada, la rotación gradualmente disminuye, alcanzando el valor $[\alpha]_D + 52{,}5°$. Como fue establecido más tarde esta rotación final se debe a la mezcla de dos formas en equilibrio de la α-glucosa con una rotación $[\alpha]_D + 112°$ y de la β-glucosa con una rotación $[\alpha]_D + 18{,}7°$. La forma α pura puede separarse mediante la cristalización del agua y la forma β pura, mediante la cristalización de la piridina (sobre la esencia de las diferencias entre las formas α y β, véase en adelante).

Las propiedades de la glucosa, que no pueden ser explicadas al estudiar las fórmulas aldehídicas de la glucosa, encuentran su explicación, si se le asigna a ésta una fórmula *ciclica*. Esta forma se denomina también de *óxido* o *hemiacetálica*.

La forma del carbohidrato descrita por la estructura cíclica representa una modificación tautómera que se encuentra en equilibrio con la forma aldehídica:

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}HO \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \overset{6}{C}H_2(OH)-\underbrace{\overset{5}{C}H-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H}_{O}(OH)$$

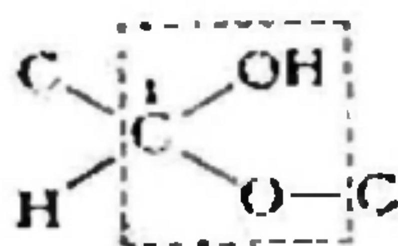
La esencia de la transición tautómera de la forma aldehídica en la cíclica consiste en que el átomo de hidrógeno del hidroxilo que se encuentra en el quinto átomo de carbono se traslada hacia el oxígeno del grupo carbonilo. Como resultado de esto, el carbono C-1 se vuelve asimétrico y entre los átomos C-1 y C-5 se establece un enlace a través del átomo de oxígeno (de aquí proviene el término de *forma de óxido*) con la formación de un ciclo hexagonal. El átomo asimétrico surgido de carbono C-1 puede tener dos configuraciones antípodas, o sea, es posible la existencia de dos isómeros cíclicos, nombrados formas α y β:

$$\begin{array}{c}
H-\overset{*}{C}-OH \\
H-\overset{*}{C}-OH \\
HO-\overset{*}{C}-H \\
H-\overset{*}{C}-OH \\
H-\overset{*}{C}- \\
CH_2OH
\end{array}\Bigg] O
\qquad\qquad
\begin{array}{c}
HO-\overset{*}{C}-H \\
H-\overset{*}{C}-OH \\
HO-\overset{*}{C}-H \\
H-\overset{*}{C}-OH \\
H-\overset{*}{C}- \\
CH_2OH
\end{array}\Bigg] O$$

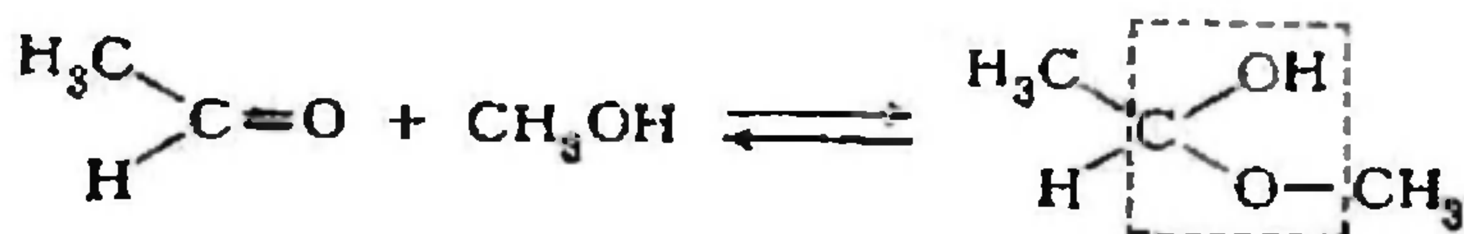
forma α de D-glucosa — forma β de D-glucosa

En estas dos formas *diaestereoisómeras* las configuraciones de los átomos de carbono asimétricos "antiguos" son *iguales* y las *configuraciones del átomo de carbono asimétrico que nuevamente se forma son contrarias*. En esto reside la diferencia anteriormente descrita entre las α- y β-glucosas.

El hidroxilo que surge en el C-1 al pasar a la forma cíclica, se diferencia considerablemente de los restantes grupos hidroxilos. Mientras que en los átomos C-2—C-6 se encuentran los hidroxilos alcohólicos comunes, en el C-1 el grupo hidroxilo entra en la composición de un agrupamiento nombrado *hemiacetálico* (véase la pág. 225):

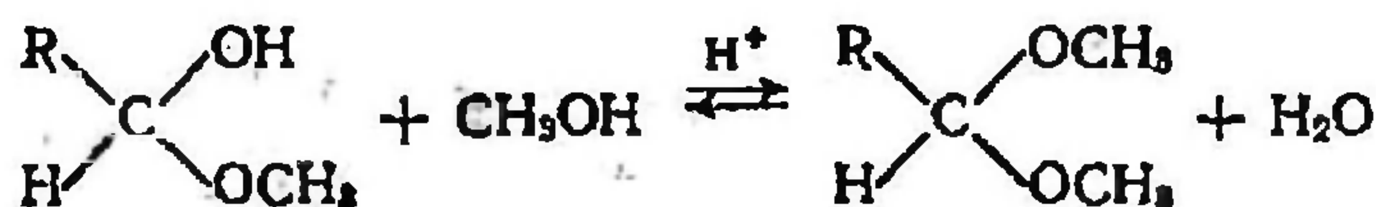


La estructura de este agrupamiento es similar a la estructura de los hemiacetales que surgen en la adición de la molécula de alcohol a un aldehído, por ejemplo:



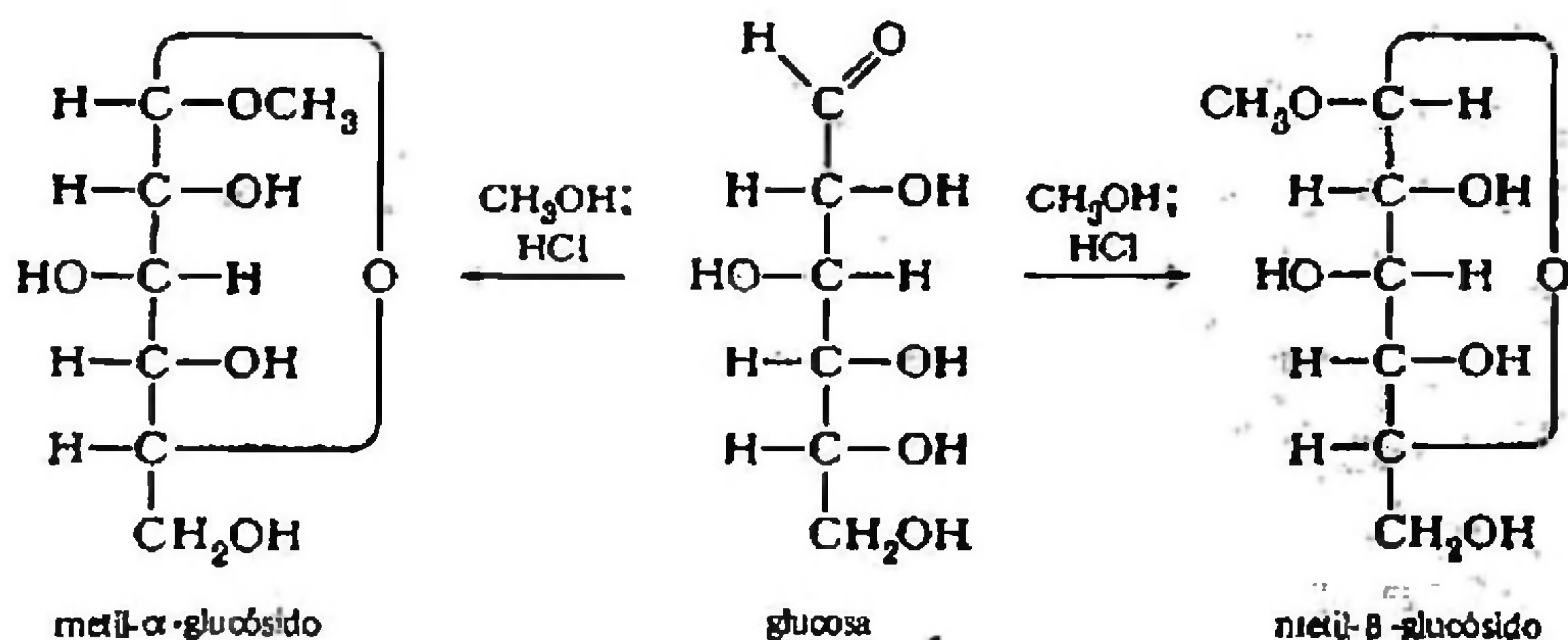
Los hemiacetales se forman con facilidad y con la misma facilidad se hidrolizan. En el caso de la glucosa, la formación de los hemiacetales es una reacción *intermolecular*. En las soluciones de glucosa se establece un equilibrio entre la forma aldehídica y las formas hemiacetálicas α y β.

En presencia de catalizadores ácidos los hemiacetales se transforman en *acetales*:



Una transformación similar ocurre también con los monosacáridos. Al actuar sobre éstos el alcohol metílico y el cloruro de

hidrógeno se forman dos acetales diaestereoisómeros que son derivados de la forma cíclica de la glucosa:



Tales compuestos se nombran *glicósidos* y en el caso de la glucosa, reciben el nombre de *glucósidos*.

El grupo hidroxilo hemiacetálico (en el átomo C-1) se nombra también glicósido. En los glicósidos el grupo hidroxilo está sustituido por un grupo alcoxilo OR y, por consiguiente, está excluida la posibilidad de una transformación tautómera en la forma aldehídica. Realmente los glicósidos no presentan mutarrotación.

Los glicósidos se encuentran en la Naturaleza. El papel del componente alcohólico (*aglicona*) en éstos pueden jugarlo tales compuestos, como los fenoles, cianhidrinas y otros. A los glicósidos pertenecen, en particular, las sustancias colorantes de las plantas, los glicósidos cardíacos, que poseen una fuerte acción fisiológica, y las sustancias tánicas. Como ejemplo puede servir el glicósido la *amigdalina* $C_{20}H_{27}O_{11}N$, que se encuentra en los granos de almendra amarga y en las pepitas de otros frutos. Por su estructura ésta es un glicósido del disacárido genciobiosa y la cianhidrina del benzaldehído. En la hidrólisis con ácidos la amigdalina se descompone en carbohidrato, benzaldehído y ácido cianhídrico:



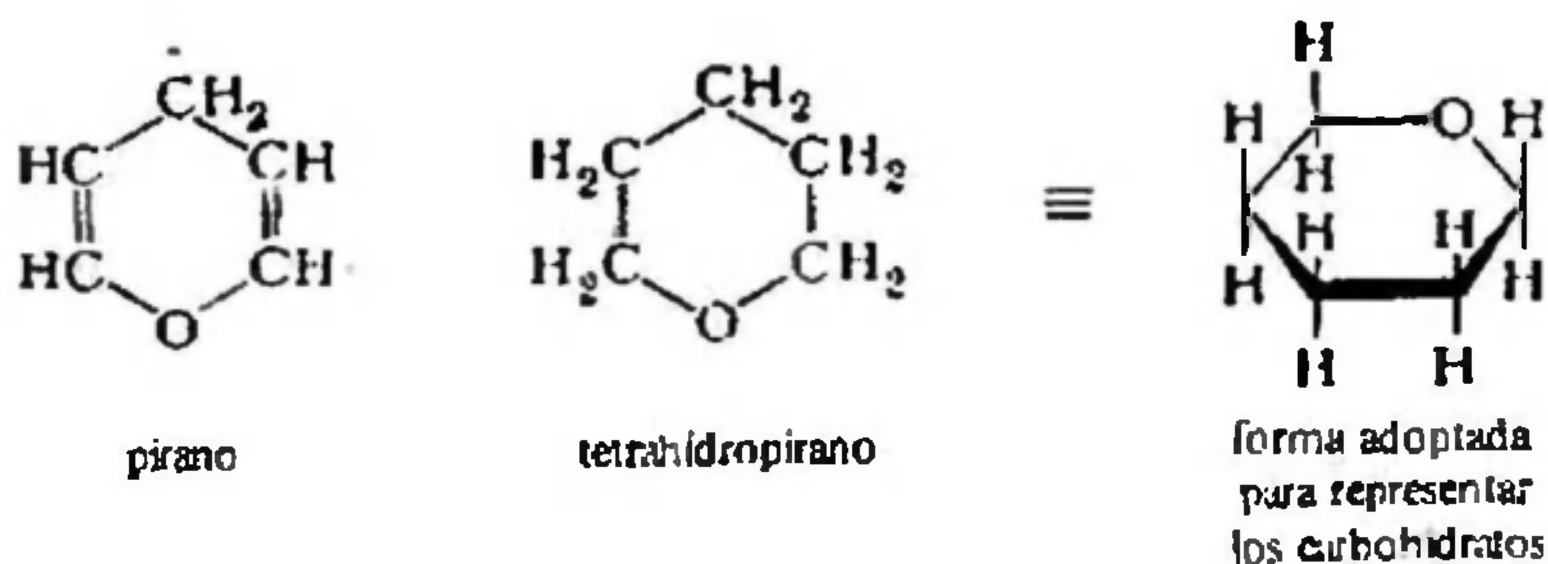
$$C_{20}H_{27}O_{11}N \xrightarrow{2H_2O(H^+)} 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CHO + HCN$$

La acción tóxica de las pepitas de frutas al consumirse en grandes cantidades se explica por la obra del ácido cianhídrico que se desprende.

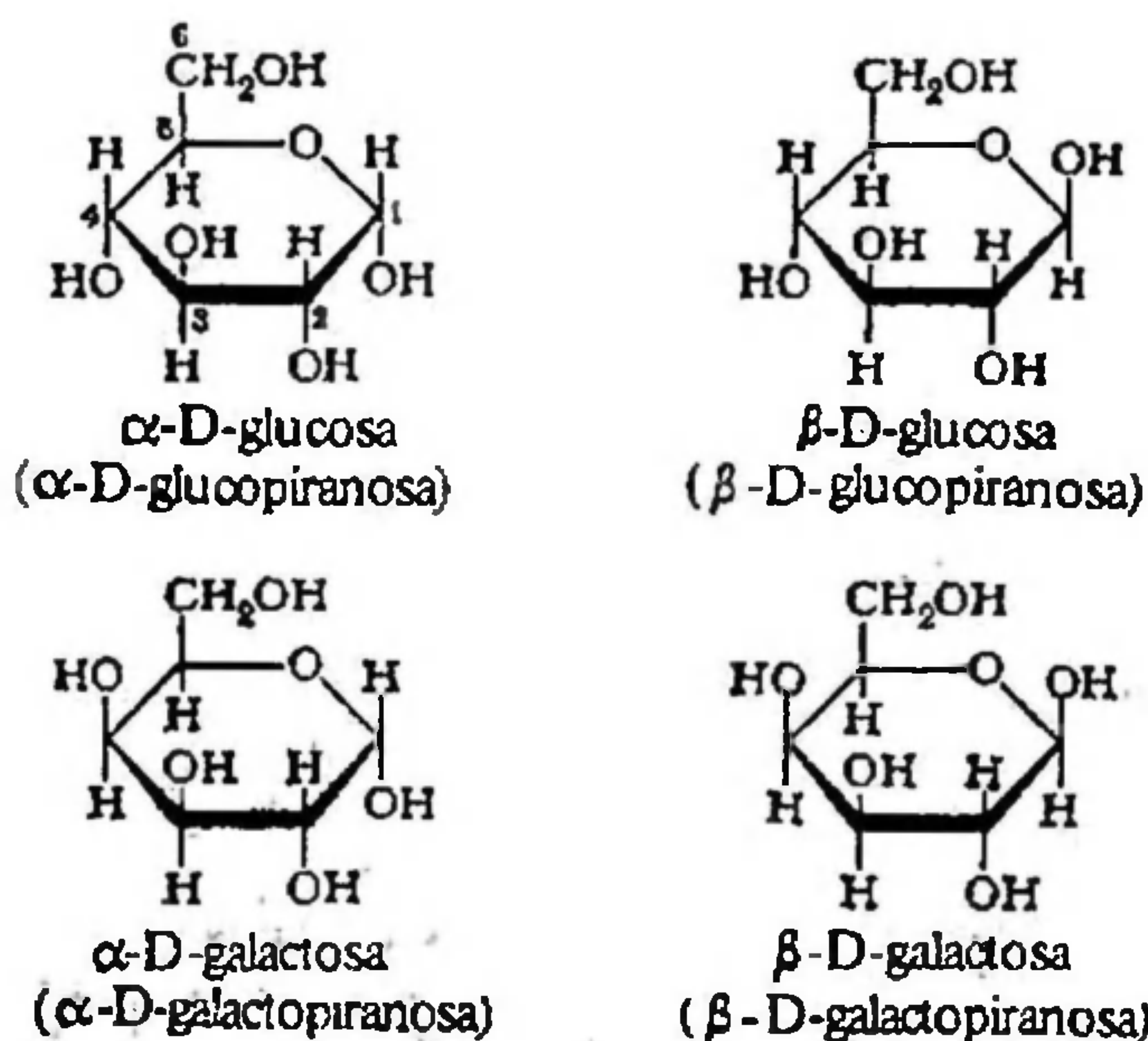
Las fórmulas cíclicas en la escritura que nosotros hasta el momento hemos utilizado no transmiten de manera clara la estructura espacial de la molécula. Mucho más claro es el otro método de escritura con la acostumbrada representación de los anillos pentagonales y hexagonales.

Las formas cíclicas hexagonales de los monosacáridos se denominan *piranosas*, ya que el fundamento de sus estructuras lo

compone un anillo hexagonal de pirano que es un compuesto heterocíclico que contiene en el ciclo un átomo de oxígeno:



De ejemplo representamos las fórmulas cíclicas de algunas hexosas:



Los signos convencionales α- y β-se escogen según las reglas siguientes.

Con el símbolo α- se ha aceptado designar a la configuración del centro glicosídico asimétrico de los azúcares de la serie *D*, en la cual el hidroxilo glicosídico se encuentra en la fórmula de proyección hacia la *derecha*. En las fórmulas expuestas anteriormente con ciclos hexagonales, el oxígeno se encuentra en la parte más alejada del ciclo, a la derecha de él, se encuentra el *hidroxilo glicosídico*. Si éste tiene la configuración α, entonces se escribe *bajo* el ciclo.

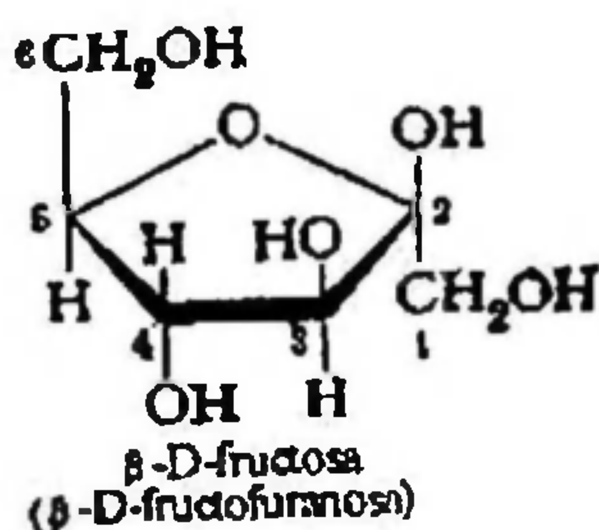
Con el símbolo β- se designa la configuración con un grupo OH del centro glicosídico hacia la *izquierda*, en la fórmula cíclica este grupo se encontrará *arriba*.

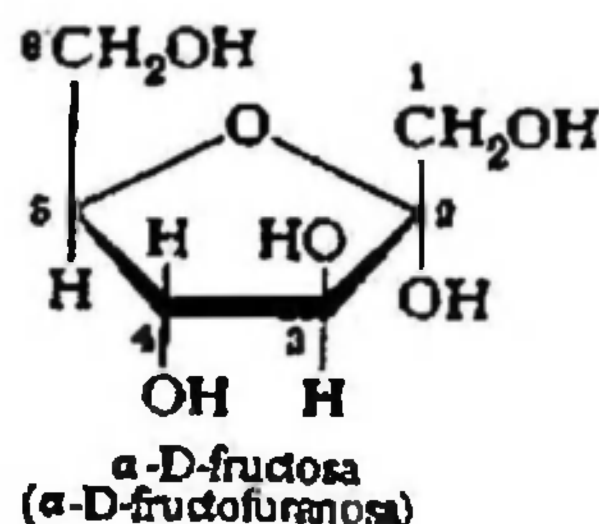
Las fórmulas piranósicas de los carbohidratos convencionalmente fueron representadas por un ciclo plano hexagonal, en la realidad este anillo tiene forma de silla, similar al ciclohexano.

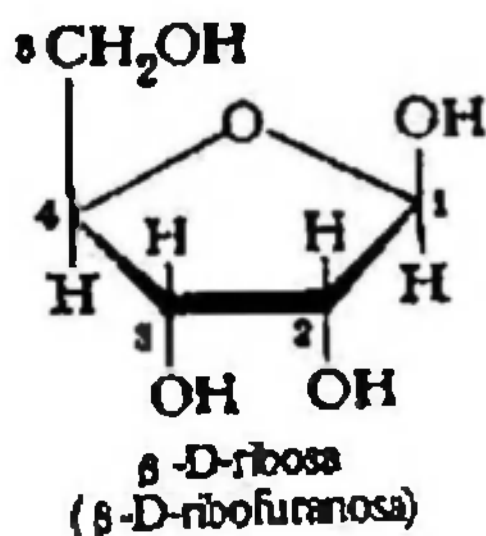
Las formas cíclicas pentagonales de los monosacáridos se denominan *furanósicas*, puesto que en la base de ellas descansa un anillo de furano pentagonal que contiene oxígeno:

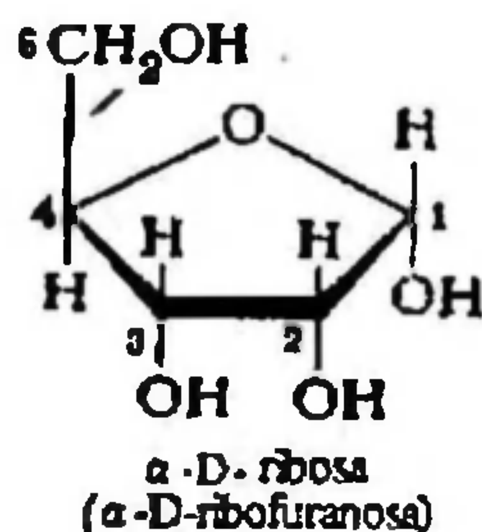


Mostremos fórmulas cíclicas de algunas furanosas:


β-D-fructosa
(β-D-fructofuranosa)


α-D-fructosa
(α-D-fructofuranosa)

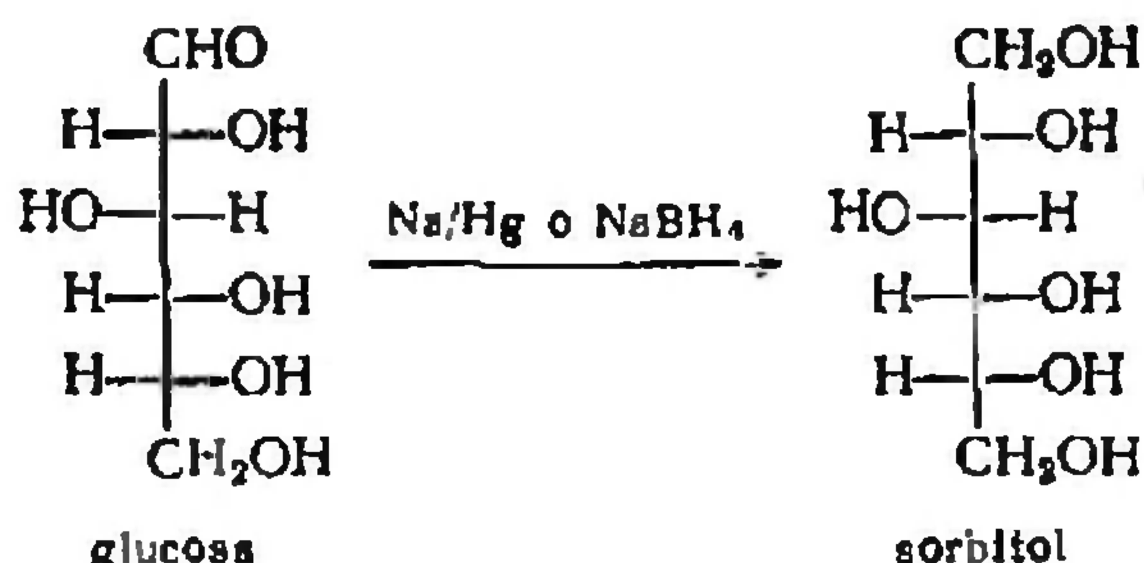

β-D-ribosa
(β-D-ribofuranosa)


α-D-ribosa
(α-D-ribofuranosa)

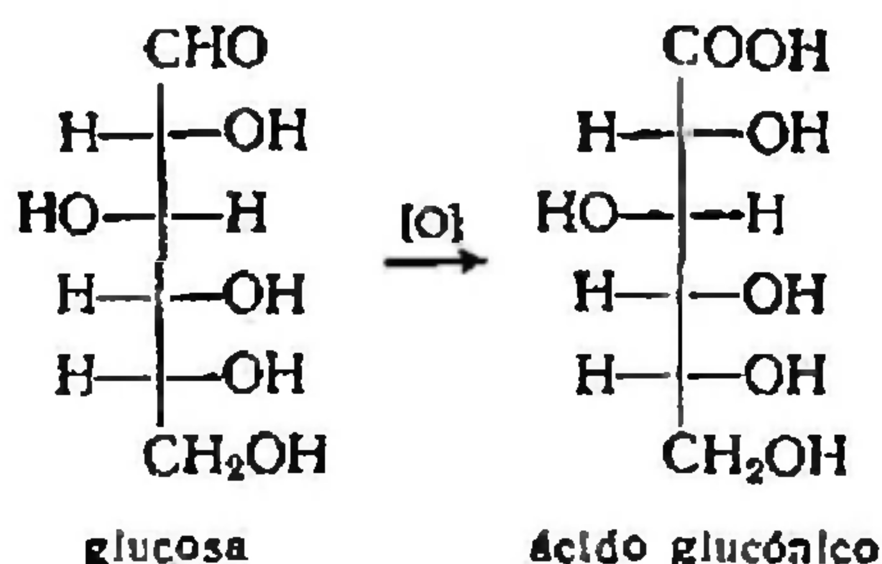
§ 153. Propiedades químicas. Conociendo la estructura de los monosacáridos, es fácil comprender sus propiedades químicas. Estas propiedades serán estudiadas fundamentalmente sobre el ejemplo de la glucosa. De esta manera, la glucosa será representada en la forma aldehídica y también en la cíclica. Por cuanto ambas formas se encuentran en equilibrio una con la otra, el gasto de una de estas en el transcurso de la reacción hace que el equilibrio tautómero se desplaze hacia el lado de la forma reaccionante. De esta manera, a pesar del pequeño contenido de forma aldehídica, la glucosa se puede convertirse completamente en derivados de esta forma. En otras reacciones se forman sólo derivados de otra forma tautómera, la cíclica.

Describamos las reacciones importantes siguientes.

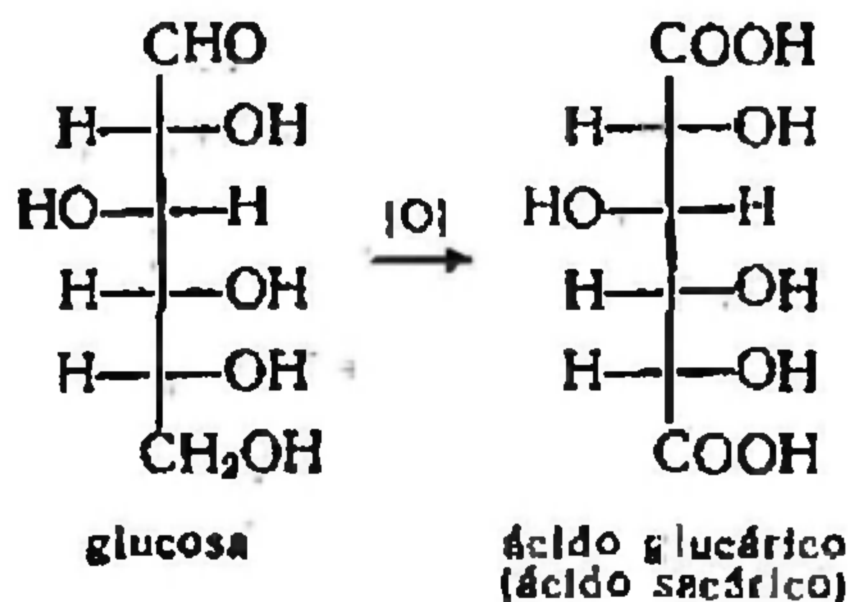
1. Reducción. Al actuar los reductores (amalgama sódica, hidroboruro de sodio) la glucosa se transforma en el alcohol hexatómico, *sorbitol*:



2. Oxidación. El agua de cloro (o de bromo) dirige su acción ante todo sobre el grupo aldehido del monosacárido, oxidándolo hasta el carboxilo. Los compuestos que se obtienen llevan el nombre de *ácidos aldónicos*, por ejemplo:

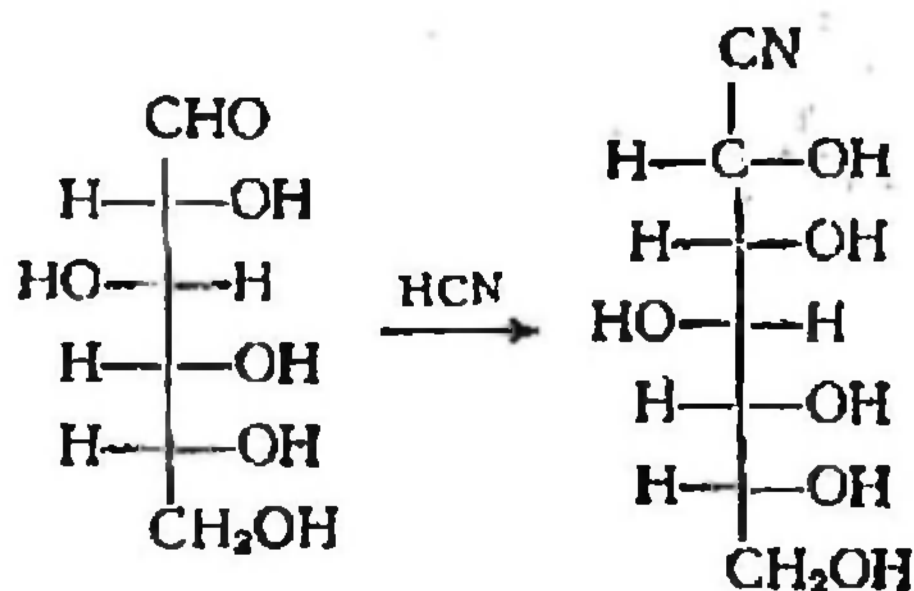


Los oxidantes más fuertes (por ejemplo, el HNO_3 concentrado) convierten en carboxilo no sólo el grupo aldehído, sino también al grupo alcohólico primario, de tal modo que se forman ácidos dibásicos. Por la nomenclatura de IUPAC, el nombre de estos ácidos se constituye a partir de los nombres del correspondiente monosacárido, mediante el cambio de la terminación osa por la terminación **árico** en el nombre del ácido:

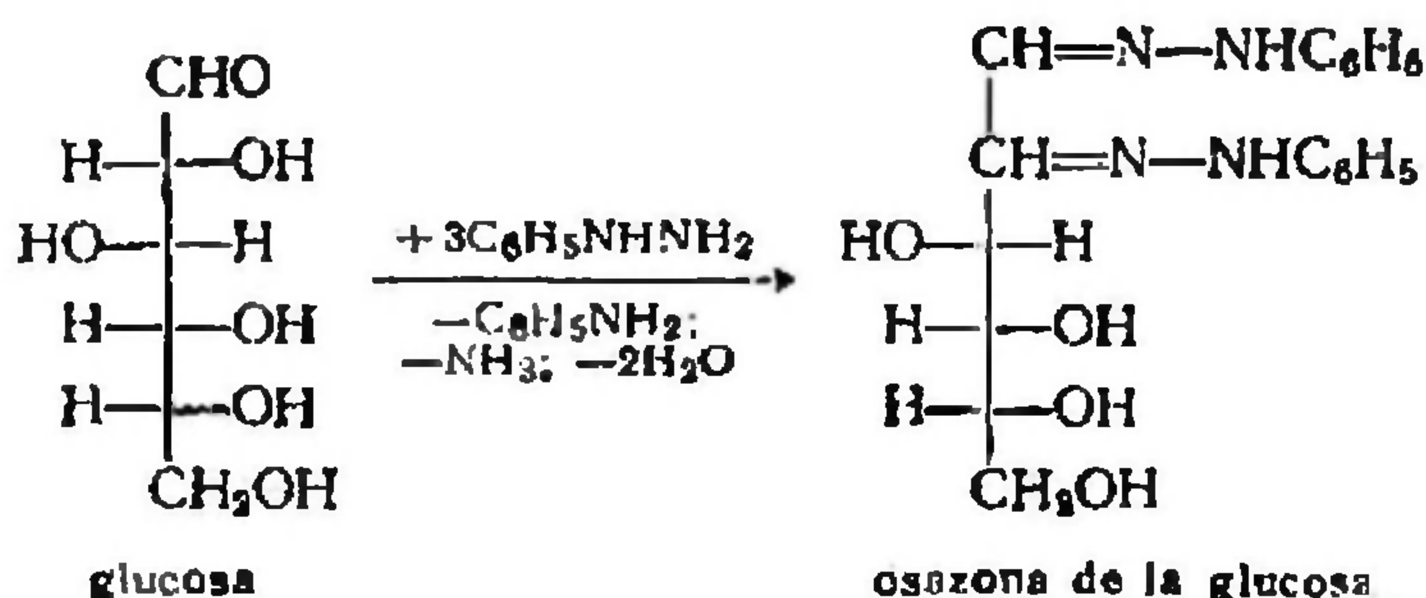


Para la detección cualitativa de los carbohidratos se emplean la reacción del espejo de plata o la acción del licor de Fehling [1]. En este caso también ocurre la oxidación, pero el proceso transcurre de una manera más complicada, con la formación de productos de diferente género. Las cetosas a diferencia de las cetonas comunes también se oxidan con el licor de Fehling.

3. Adición del ácido cianhídrico al grupo aldehído de la glucosa. En este caso la cadena carbonada se alarga en un átomo y surge un nuevo centro asimétrico. Esta reacción tiene gran importancia en las investigaciones teóricas, cuando es necesario pasar de los azúcares inferiores a los superiores:



4. Reacción con fenilhidrazina. Al calentar la glucosa con exceso de fenilhidrazina, primeramente reacciona su grupo aldehído y de forma un producto de la sustitución del oxígeno carbonílico por un residuo de fenilhidrazina (véase § 84). La segunda molécula de fenilhidrazina actúa como oxidante, convirtiendo el hidroxilo, vecino al grupo aldehído, en un grupo $C{=}O$, que reacciona de la forma habitual con la tercera molécula fenilhidrazina:



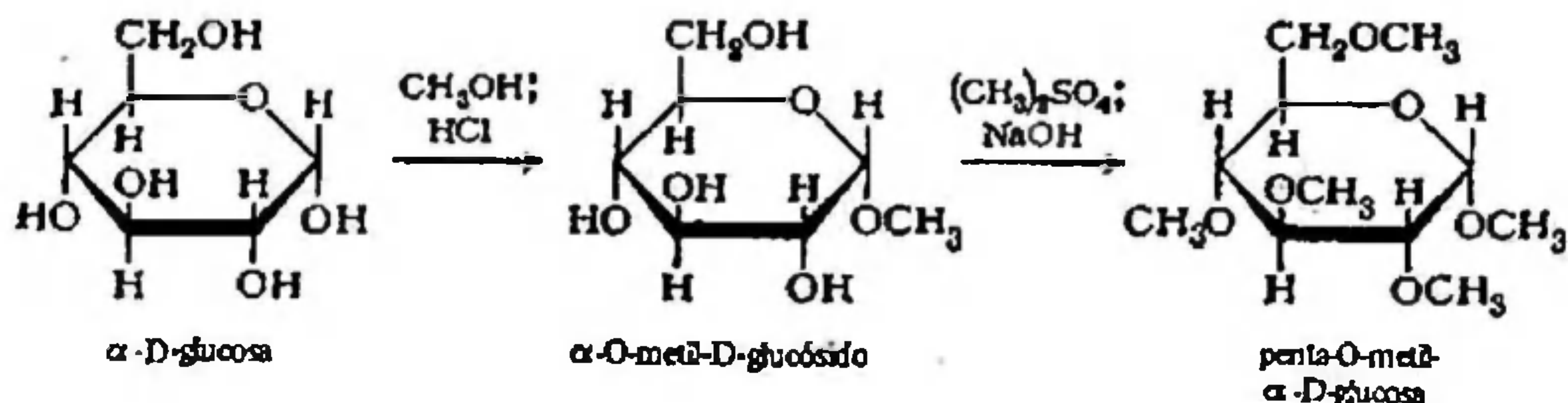
glucosa osazona de la glucosa

Las *osazonas* son cristales amarillos, cuya forma y temperatura de fusión permiten determinar de cuál carbohidrato ha sido

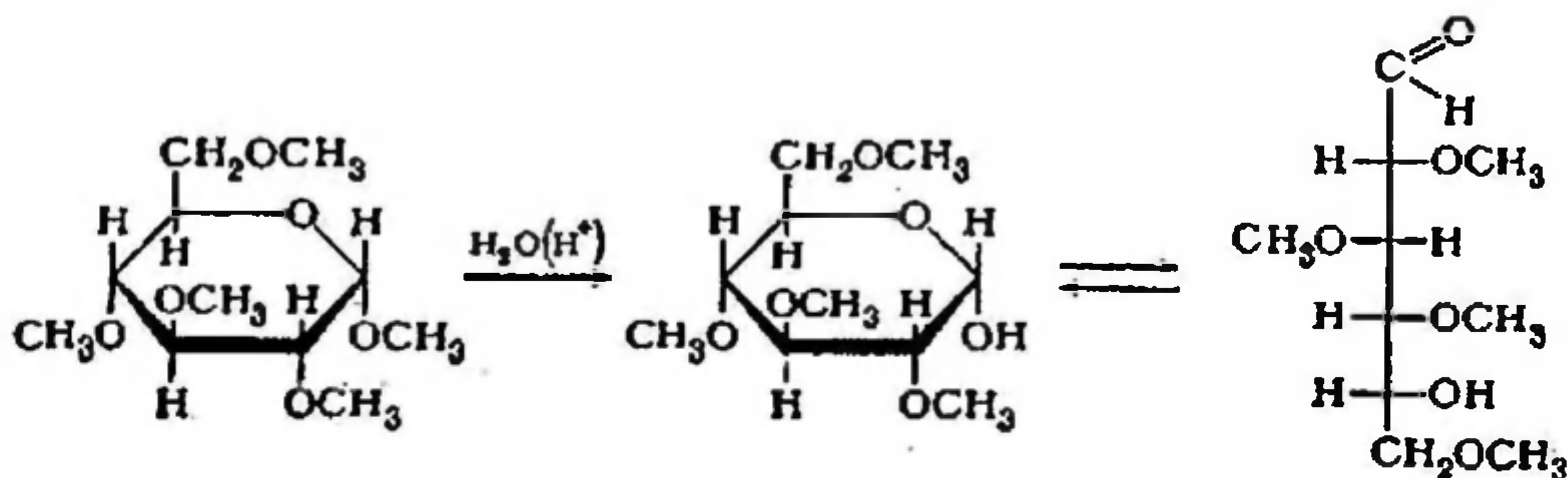
[1] El *licor de Fehling* se prepara mezclando una solución acuosa de sulfato de cobre (II) con una solución alcalina de la sal de Rochelle. Así se obtiene una solución azul oscura del compejo de la sal cúprica del ácido tartárico.

obtenida la osazona. Gracias a esto, las osazonas tienen gran importancia en la identificación de los azúcares. Al formarse una osazona, desaparece el centro asimétrico más cercano al grupo carbonilo, por eso, por ejemplo, la glucosa y la manosa forman una misma osazona.

5. Alquilación. Al tratar la glucosa con los agentes de alquilación pueden obtenerse sus éteres, que son derivados de la forma cíclica. Como ya hemos mencionado (pág. 398), el hidroxilo glicosídico es el que reacciona con mayor facilidad:



Uno de los grupos metilos de pentametilglucosa, y precisamente el *unido al hidroxilo glicosídico*, es capaz de desprenderse con facilidad en la hidrólisis con ácidos diluidos. De esta manera se forma la tetrametilglucosa:

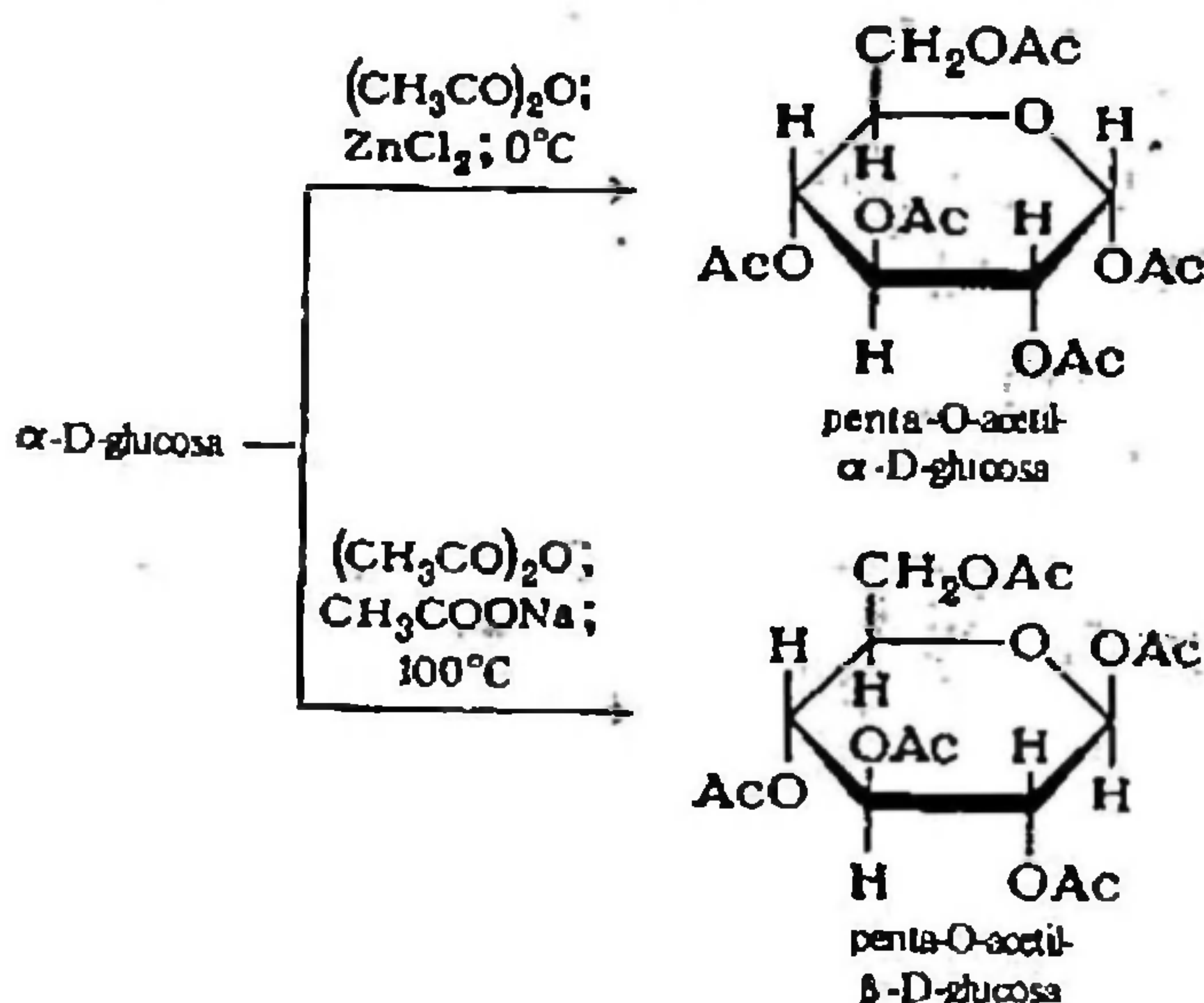


Teniendo en cuenta que en la tetrametilglucosa el hidroxilo glicosídico se encuentra libre, ésta puede convertirse en una forma no cíclica y, por consiguiente, entrar en reacciones propias al grupo aldehído (reducción, oxidación, adición del HCN), y también manifiesta la mutarrotación.

La pentametilglucosa no es capaz de convertirse en la forma acíclica, y no da reacciones ya citadas.

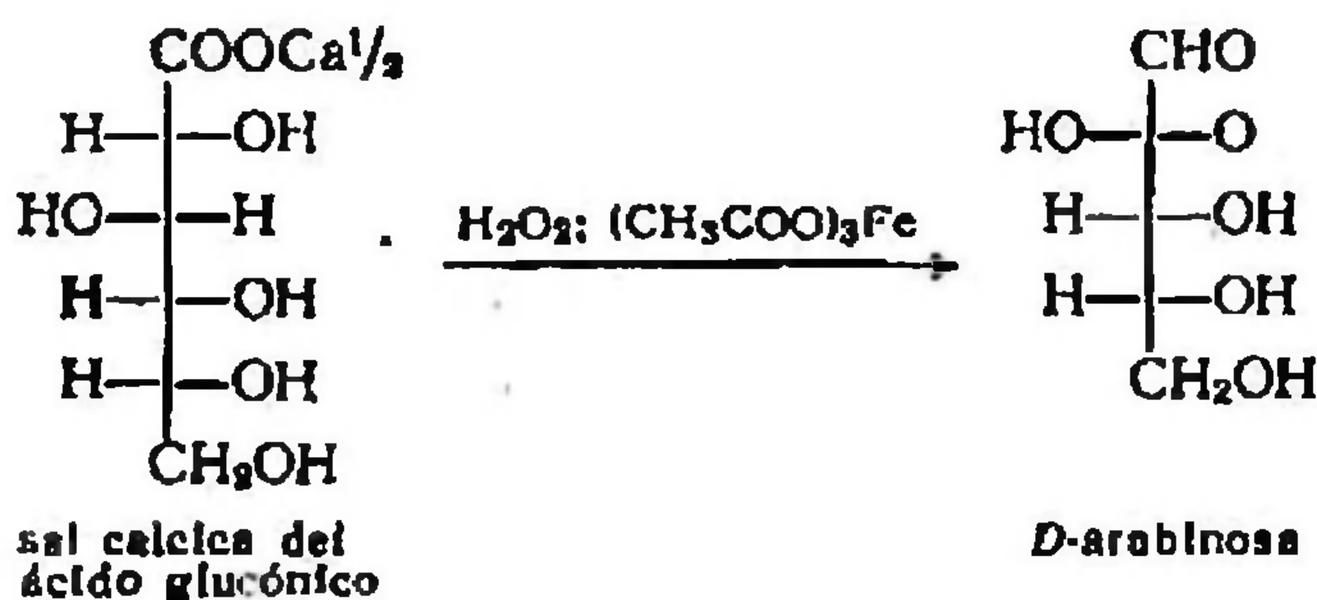
6. Acilación. Al actuar los medios de acilación, los grupos hidroxílicos de la glucosa fácilmente se convierten en estéricos. Esto ocurre, por ejemplo, bajo la acción del anhídrido acético. En

dependencia de las condiciones, en las cuales se realiza la reacción, pueden obtenerse derivados de forma α o β de la glucosa:



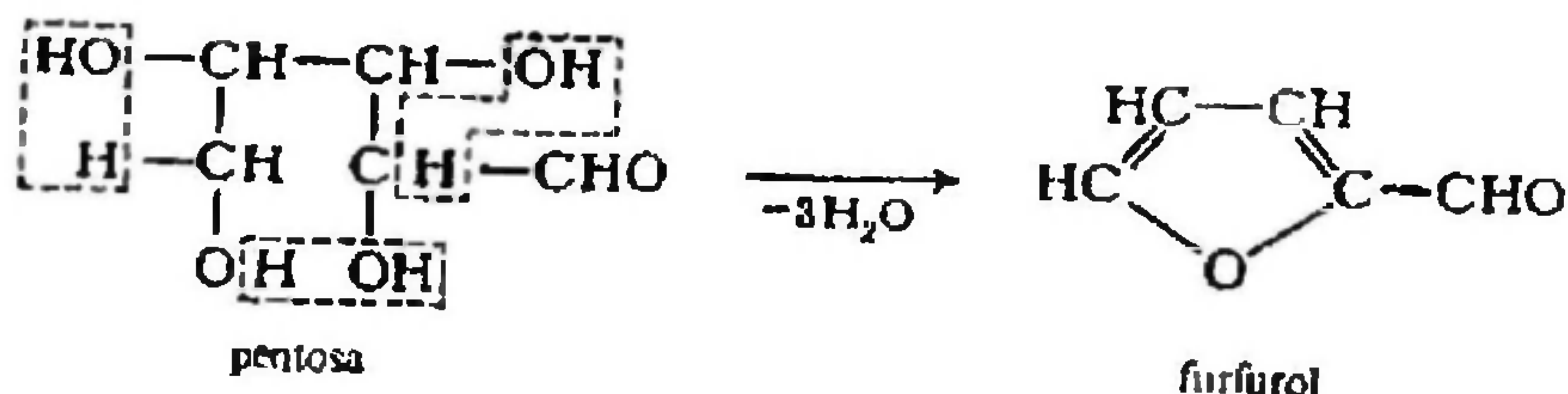
7. Disminución de la cadena carbonada del carbohidrato por el desprendimiento de un átomo de carbono con "extremo aldehídico" de la molécula. Las hexosas en estas reacciones se transforman en pentosas, por ejemplo, la glucosa se transforma en arabinosa.

Para realizar estas reacciones existen varias vías. Una de ellas es el desprendimiento por el método de Ruff, que consiste en la oxidación de la sal cálcica del ácido aldónico con el peróxido de hidrógeno en presencia del acetato de hierro (III):

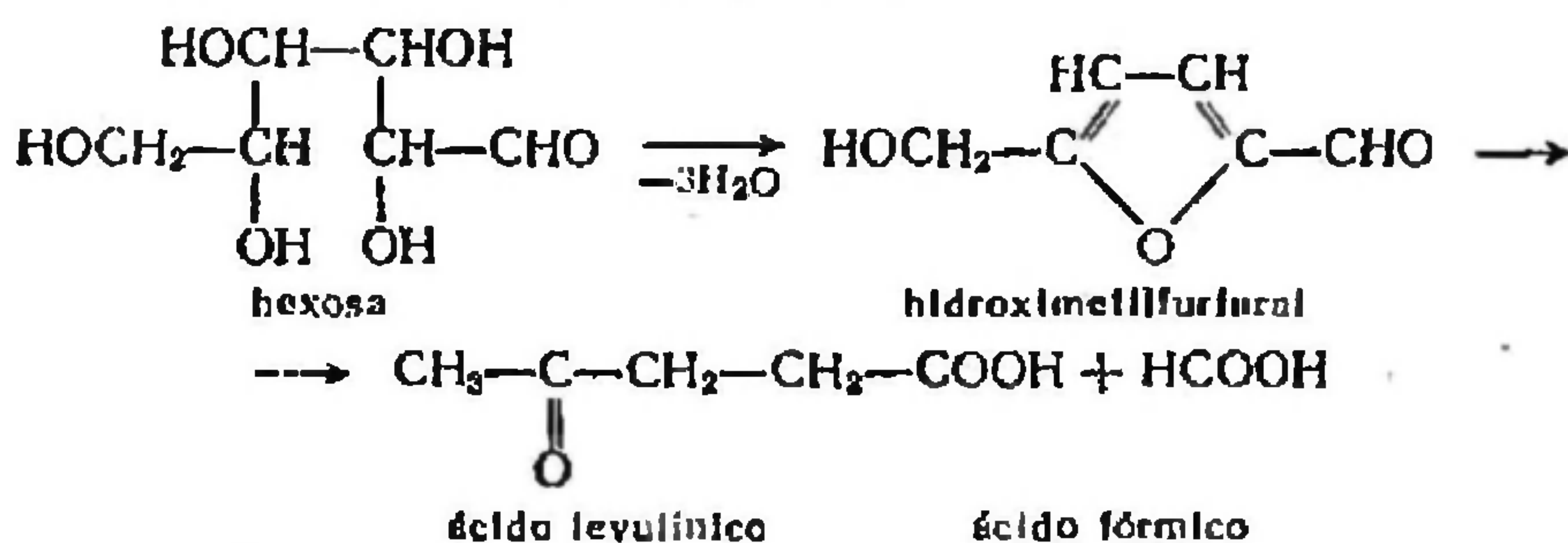


8. Acción de las bases. Al actuar bases débiles ocurre la *epimerización* de los monosacáridos. Así se denomina el proceso de transformación de la configuración en el átomo de carbono asimétrico, que está más cerca del extremo aldehídico de la molécula (C-2). Simultáneamente ocurre una transformación mútua de las cetosas y aldosas. Así, por ejemplo, si a la glucosa le añadimos agua de cal, entonces, al cabo de 5 días ésta se convertirá en una mezcla en equilibrio que contiene un 63,5% de glucosa, un 31% de fructosa y el 2,5% de manosa. Las bases fuertes descomponen los monosacáridos.

9. Acción de los ácidos. La relación de las pentosas y las hexosas hacia los ácidos es distinta. Las pentosas pierden agua y se forma furfural, llamado también furfurol, al calentarlas con los ácidos minerales:



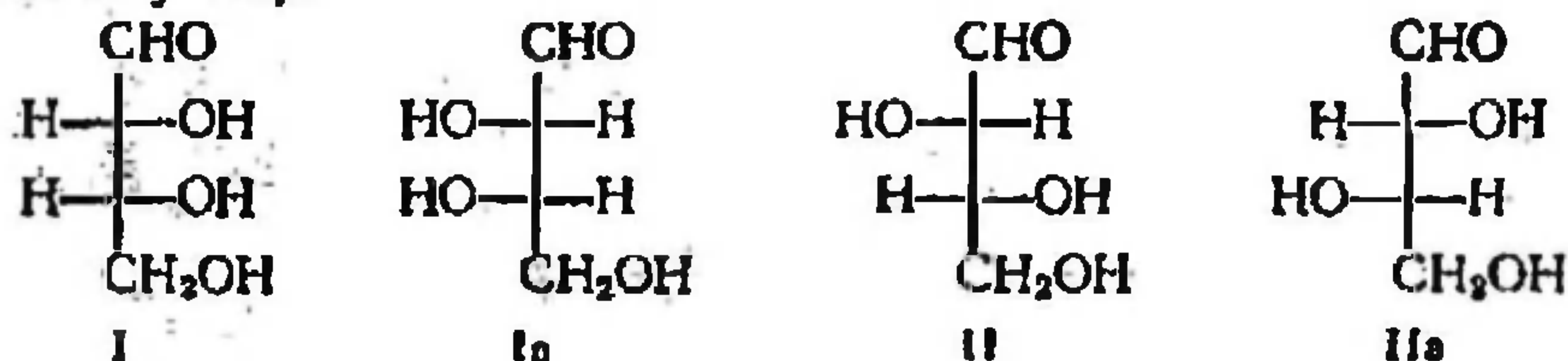
Las hexosas en un reacción análoga, dan primeramente un hidroximetilfurfural inestable, que posteriormente se descompone formando los ácidos levulínico y fórmico:



El furfural puede detectarse con ayuda de una reacción coloreada con floroglucina (1,3,5-trihidroxibenceno) y así diferenciar las pentosas de las hexosas.

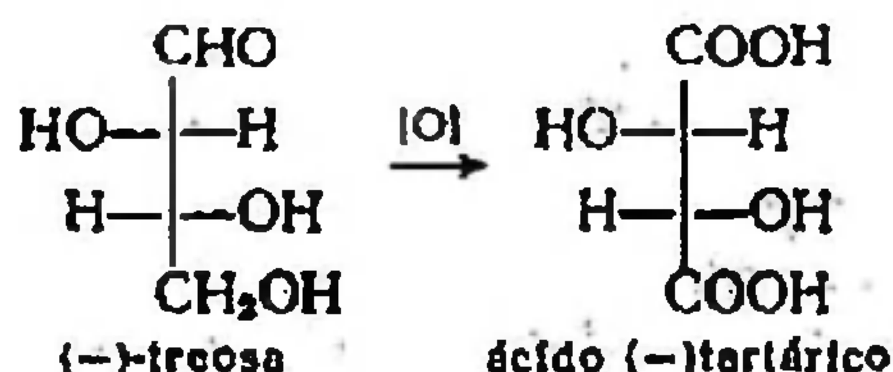
10. Fermentación alcohólica. Esta reacción es característica a las hexosas. Se realiza bajo la acción de catalizadores biológicos, o sea, *fermentos*. En la fermentación las hexosas se convierten en alcohol etílico (véase § 68). A las pentosas no les caracteriza la fermentación.

§ 154. Estereoquímica de los monosacáridos. La presencia de unos átomos de carbono asimétricos crea las condiciones para que existan un gran número de monosacáridos estereoisómeros. Así, la glucosa es uno de los miembros de la extensa familia de las dieciséis aldohexosas $C_6H_{12}O_6$. La arabinosa es una de los ocho aldopentosas estereoisómeras. Las aldotetrosas forman dos parejas diaestereoisómeras: (—)- y (+)-eritrosa (fórmulas I y Ia) y (—)- y (+)-treosa (fórmulas II y IIa):



Para resolver el problema de la determinación de la configuración de las tetrosas, es necesario responder a la pregunta: ¿Cuáles de las fórmulas de proyección responden a la eritrosa (+)- y (—)- y cuáles, a la treosa (+)- y (—)-? La configuración de (—)-treosa se determina del hecho de que en la oxidación ésta se convierte en ácido (—)-tartárico. En esta reacción ocurre una transformación de los grupos extremales CHO y CH_2OH en carboxílicos

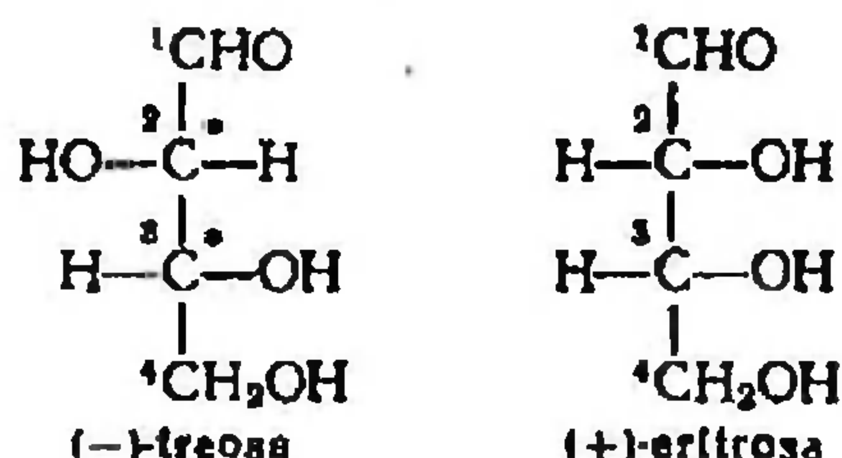
COOH, la parte central de la molécula no se afecta (los átomos asimétricos con sus enlaces):



(—)-treosa ácido (—)tartárico

A base de lo dicho puede afirmarse, que la disposición espacial de los sustituyentes alrededor de los átomos asimétricos de la (—)-treosa es el mismo que para el ácido (—)-tartárico, cuya configuración está establecida sólidamente por los métodos roentgenográficos.

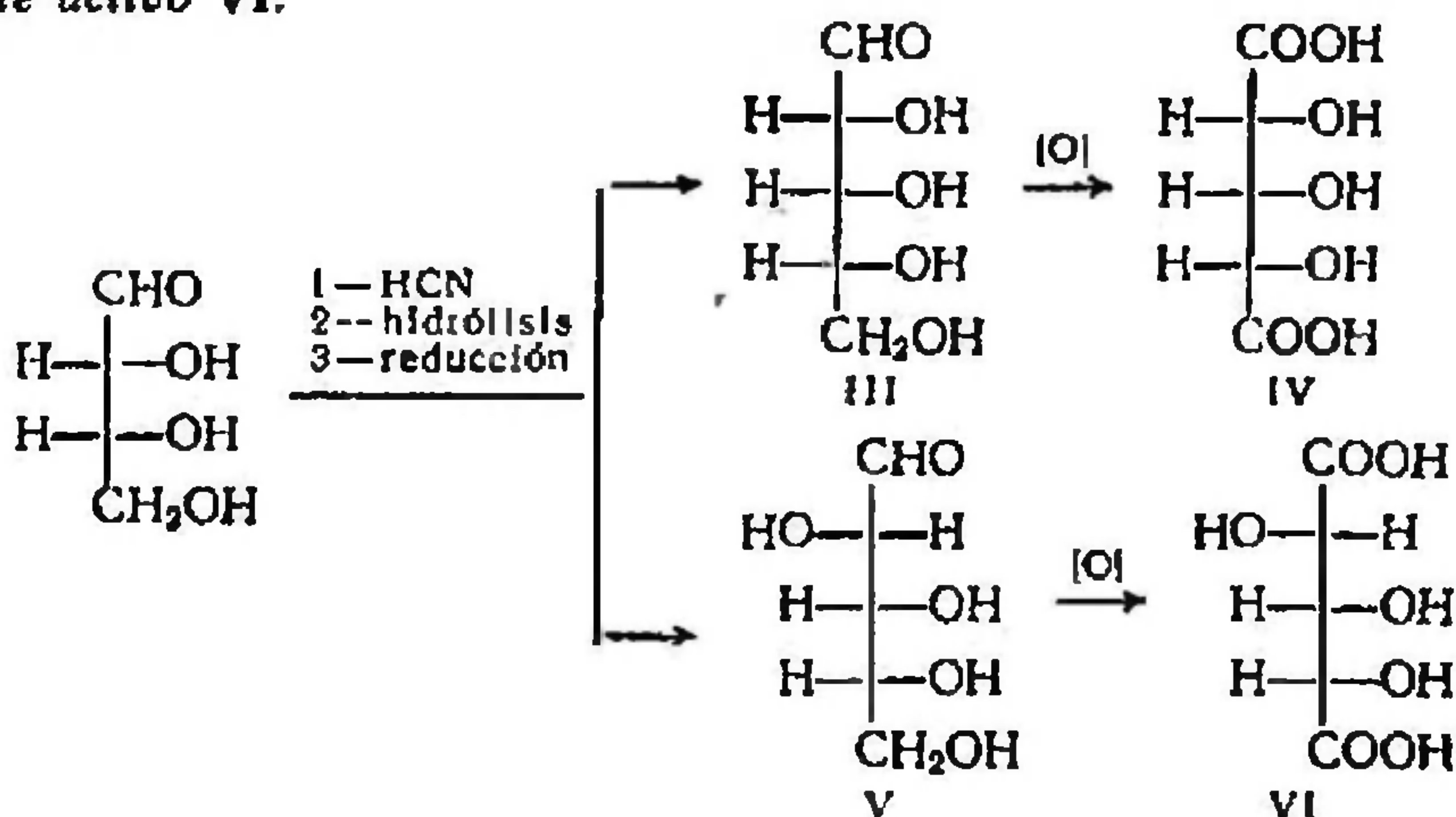
Para probar la configuración de la (—)-eritrosa sirve el hecho de que al disminuir la cadena (pág. 405) de la (—)-treosa y de la (—)-eritrosa se obtiene un mismo (+) aldehído glicérico. Esto significa, que las configuraciones del átomo asimétrico "inferior" de la (—)-treosa y de la (—)-eritrosa son iguales, se diferencian sólo por la configuración del átomo asimétrico "superior", que, al destruirse hasta el aldehído glicérico, desaparece. Basándonos en estas consideraciones puede escribirse la fórmula de proyección de la (—)-eritrosa:



(—)-treosa (+)-eritrosa

La (—)-treosa y la (—)-eritrosa forman una pareja de diaestereoisómeros, en los cuales la configuración de los centros asimétricos C-3 es igual, y la configuración de los centros asimétricos C-2 es contraria.

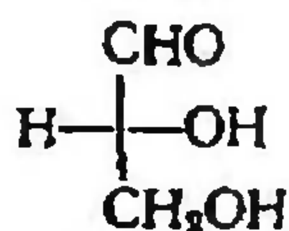
Empleando la síntesis de Kiliani a través de cianhidrinas (pág. 403), pueden obtenerse de la (—)-eritrosa dos pentosas (III y V), que se diferencian por la configuración del átomo asimétrico "superior" que vuelve a formarse. La pentosa III lleva el nombre de (—)-ribosa, y la pentosa V, — el de la (—)-arabinosa. Es importante, para determinar la configuración, la diferencia que existe entre ellas. Es que la (—)-ribosa al oxidarse da una *mesoforma* del ácido trihidroxiglutárico IV, y la (—)-arabinosa, un ácido trihidroxiglutárico *ópticamente activo* VI:



El posterior alargamiento de la cadena carbonada con la síntesis de Kiliani a través de cianhidrinas puede convertir la (—)-arabinosa V en una

mezcla de dos hexosas, que también van a diferenciarse por la configuración del centro asimétrico recién surgido. Con los mismos razonamientos puede demostrarse, que estas hexosas [(+)-glucosa y (+)-manosa] responden a las fórmulas de proyección antes expuestas (pág. 396).

Según la proposición de M. A. Rózanov (1905), todos los azúcares que tienen configuración del átomo de carbono asimétrico "inferior" (el más alejado del grupo aldehído), la que concuerda con la configuración del aldehído glicérico dextrógiro



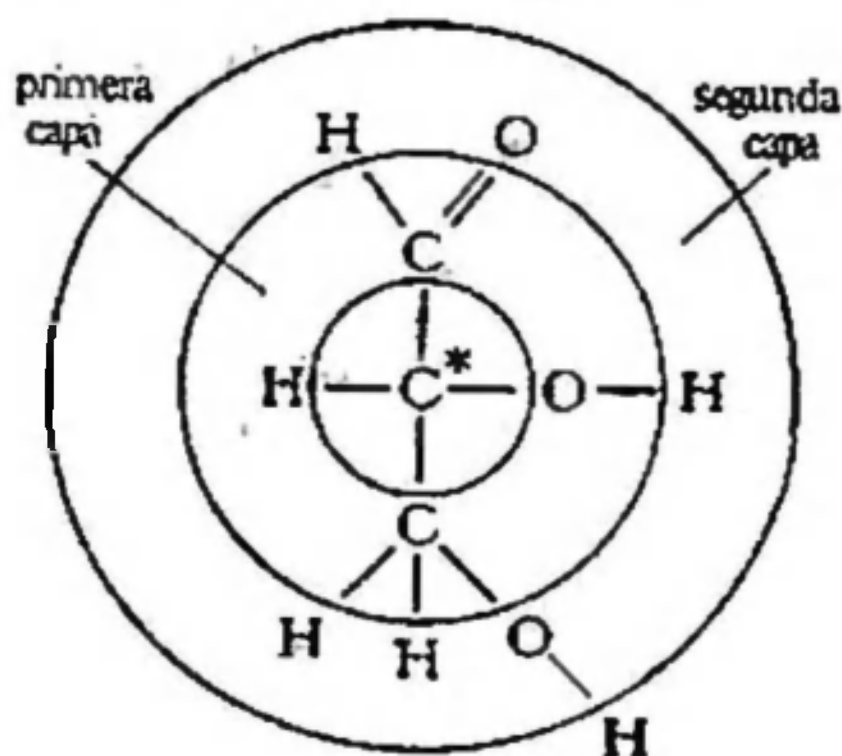
D-(+)-aldehído glicérico

pertenecen a la serie de los *D*-azúcares. Esta designación ya la hemos empleado más de una vez.

El aldehído *D*-glicérico sirve como sustancia de clave para designar la configuración de los azúcares. En la práctica el sistema "de claves", es cómodo para designar las configuraciones en los límites de un grupo de compuestos químicamente parecidos (o, como se dice, en los límites de una *serie estérica*). En general, este sistema tiene muchos defectos. Uno de estos es: en las sustancias complejas con varios átomos asimétricos la designación *L*-o *D*-se refiere sólo a un átomo asimétrico "de clave". Así, por ejemplo, el nombre "*D*-glucosa" muestra sólo, que el hidroxilo en el átomo de carbono asimétrico se encuentra en la fórmula de proyección a la derecha, sobre la configuración de los restantes grupos de átomos asimétricos, no existe en el nombre ninguna indicación.

El sistema de designación de la configuración del átomo asimétrico, independiente de "clave" está propuesto a principios de los años 50 por A. P. Teréntiev y sus colaboradores; semejantes proposiciones fueron hechas por Kan, Ingold, Prelog. Ambos sistemas se describen no la fórmula de proyección, sino directamente la estructura espacial, es decir, el modelo tridimensional de la molécula.

Por el *sistema de Kan—Ingold—Prelog* para la determinación de la superioridad de los sustituyentes se realiza un cálculo de los números atómicos de los átomos que los componen. Las reglas de este cálculo las estudiaremos en el ejemplo del aldehído glicérico, al escribir su fórmula de la forma siguiente:

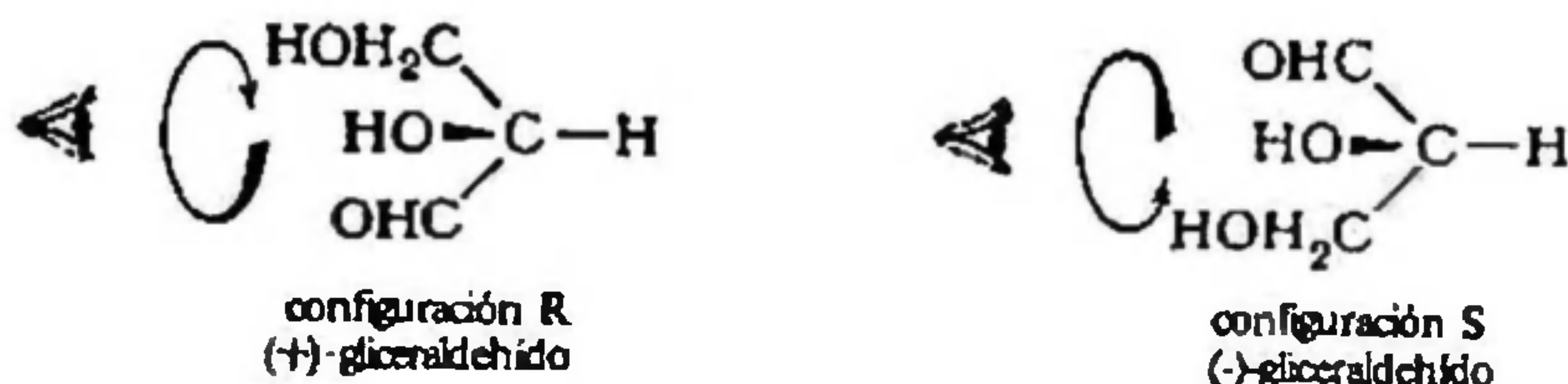


Los números atómicos de los átomos, que están enlazados directamente con el centro asimétrico (átomos de la 1ª capa), indican que el grupo OH con el número atómico del oxígeno 8 es, en esta capa, el superior, y el átomo de hidrógeno, el inferior. Los grupos CHO y CH_2OH tienen en la primera capa un mismo átomo (carbono) con el número 6, por eso, para explicar la superioridad se calcula la suma de los números atómicos en la segunda capa. Este cálculo da, para el grupo CHO, 17 (el átomo que está unido por el doble enlace se cuenta dos veces) y para el grupo CH_2OH, 10. Así pues, según la superioridad de los números atómicos, los sustituyentes en el átomo asimétrico del aldehído glicérico se distribuyen en una serie de este tipo:



$$OH > CHO > CH_2OH > H$$

Para determinar la designación estereoquímica según Kan—Ingold—Prelog, el modelo se sitúa de forma tal que el sustituyente menor en el átomo asimétrico se encuentre lo más alejado posible del observador, y los tres sustituyentes restantes se hallan dispuestos en la base de tetraedro dirigida hacia el observador: al disminuir la superioridad de los grupos en contra de las manecillas del reloj, la configuración se designa con el signo *S*; al disminuir la superioridad de los grupos en dirección de las manecillas del reloj, se designa con el signo *R*, por ejemplo:



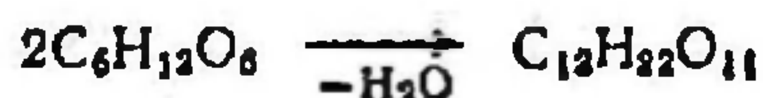
configuración R
(+)-gliceraldehído

configuración S
(-)-gliceraldehído

El sistema *R*, *S* descansa en la base de la nomenclatura estereoquímica, aceptada en el año 1969 por la comisión de IUPAC.

OLIGOSACARIDOS

§ 155. Estructura y propiedades. Al calentar los monosacáridos con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos se forman, como ya conocemos, los glicósidos. El papel del componente alcohólico en esta reacción puede tomarlo, en particular, la segunda molécula del monosacárido. Como resultado de este tipo de reacción de dos moléculas de monosacáridos se desprende agua y se forma un *disacárido*:



$$2C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[-H_2O]{} C_{12}H_{22}O_{11}$$

De las tres moléculas de un monosacárido puede, por analogía, obtenerse un *trisacárido*:

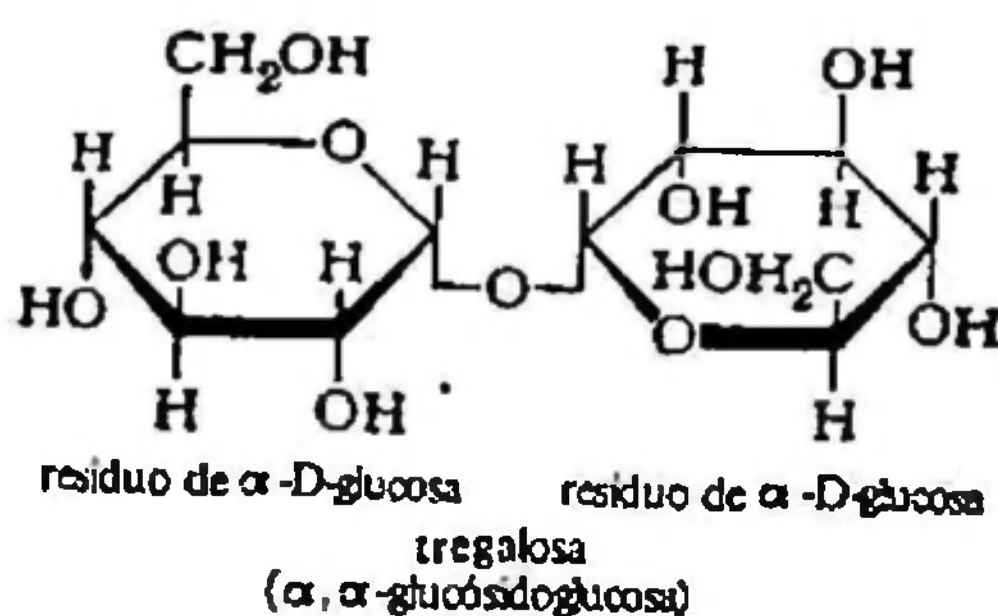


$$3C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[-H_2O]{} C_{18}H_{32}O_{16}$$

Compuestos similares, formados de un pequeño número de residuos de monosacáridos (2—6), se denominan *oligosacáridos*.

De los oligosacáridos los más importantes son los *disacáridos*. Ellos pueden ser muy variados por su estructura; en ellos pueden entrar residuos de diferentes monosacáridos; en la formación del enlace entre estos residuos pueden participar diferentes grupos hidroxilos. En las moléculas de los disacáridos entran formas cíclicas de los monosacáridos: éstos pueden ser piranósicos o furanósicos con configuraciones α o β del hidroxilo glicosídico.

Son conocidos dos tipos de disacáridos, la diferencia entre los cuales depende de si participan en la creación del enlace *ambos hidroxilos glicosídicos*, o *un hidroxilo glicosídico* y *otro alcohólico*. Como ejemplo de los disacáridos del primer tipo puede servir la *tregalosa* (enlace de tipo glicósido-glicósido):

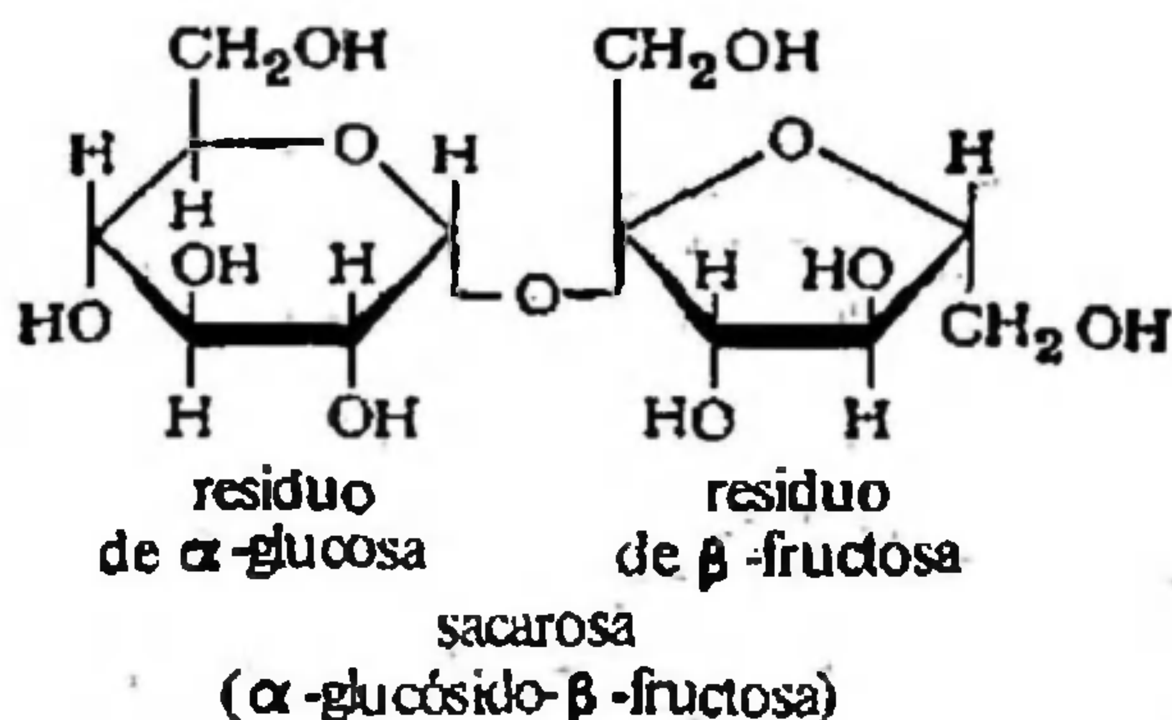


residuo de α-D-glucosa residuo de α-D-glucosa
tregalosa
(α, α-glucósidoglucosa)

En los disacáridos de este tipo no existen hidroxilos glicosídicos libres. Ellos no son capaces de pasar a la forma tautómera aldehídica y, por consiguiente, no pueden entrar en las reacciones propias a esta forma. En particular, los disacáridos del *tipo glicósido-glicósido* no dan la reacción tan característica a los monosacáridos, la del espejo de plata, y no reducen el licor de Fehling. Por eso se denominan *disacáridos no reductores*. Tales disacáridos pueden participar sólo en las reacciones, condicionados por la presencia de grupos hidroxilos (alquilación y acilación).

La tregalosa, citada anteriormente como ejemplo, es el disacárido no reductor más simple por su estructura, ya que está, compuesta de dos residuos iguales de *α-D*-glucosa. Sin embargo, la tregalosa no juega un gran papel en la Naturaleza, ella se encuentra sólo en los hongos, en las enzimas y en algunas plantas. Una incomparable importancia tiene otro disacárido no reductor

estructuramente más complejo, la *sacarosa* (azúcar común), que está compuesta de residuos de glucosa y fructosa:

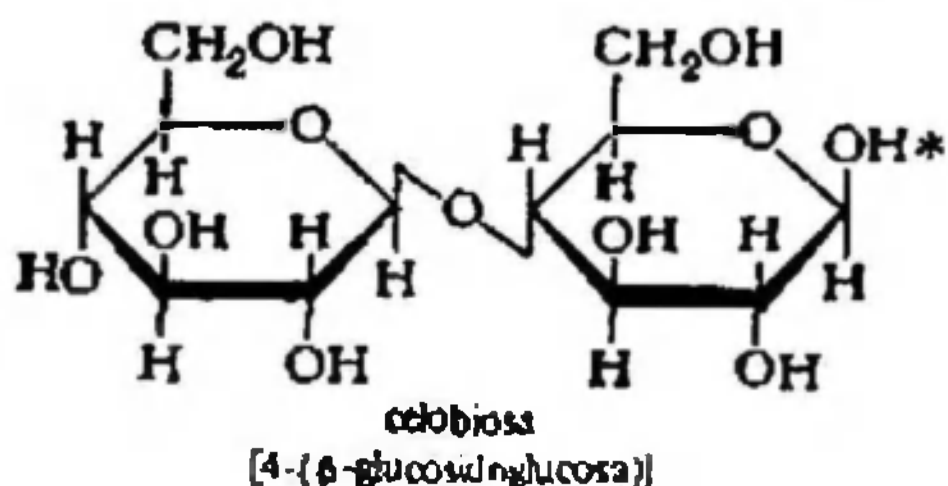


residuo de α-glucosa residuo de β-fructosa

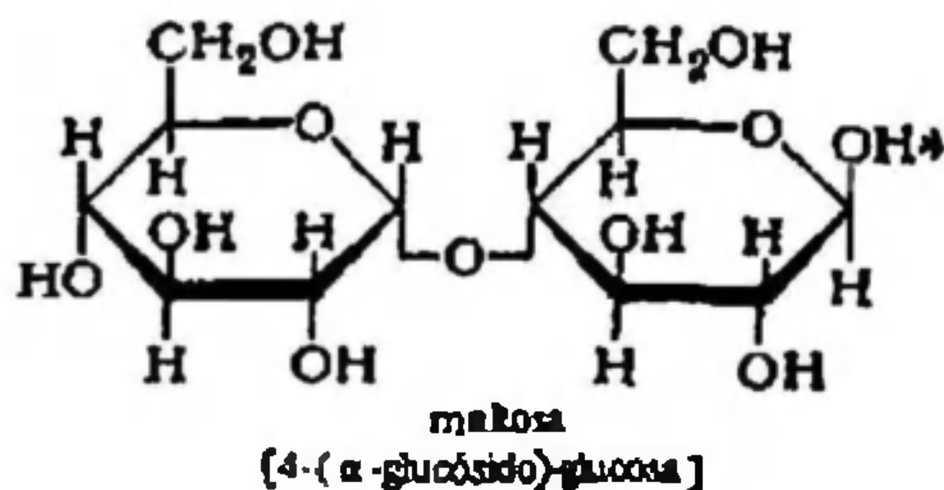
sacarosa

(α-glucósido-β-fructosa)

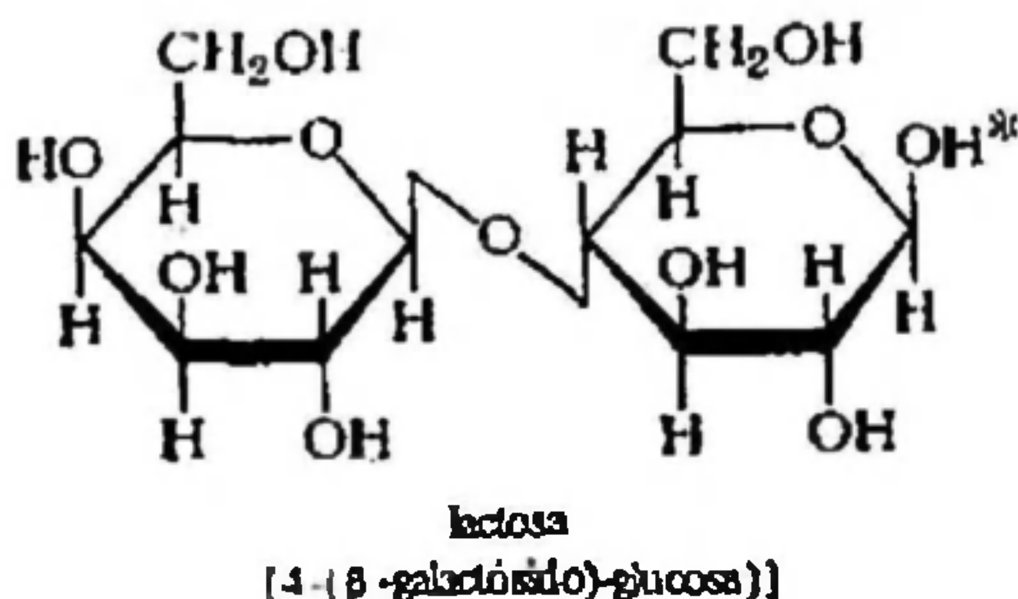
El segundo tipo de disacáridos son los disacáridos del *tipo glicósido-glicósido* o *disacáridos reductores*. A este tipo pertenecen productos naturales importantes: la celobiosa, maltosa y lactosa. La *celobiosa* y la *maltosa* están compuestas de residuos de glucosa y se diferencian entre sí en que en la molécula de la celobiosa el enlace entre los residuos de los monosacáridos es del tipo β-glicósido, y en la molécula de la maltosa, del tipo α-glicósido. En la composición del disacárido lactosa (azúcar de leche) entran residuos de glucosa y de galactosa.



celobiosa [4-(β-glucósido)-glucosa)]



maltosa [4-(α-glucósido)-glucosa]



lactosa [4-(β-galactósido)-glucosa)]

Todos los disacáridos de este tipo tienen un hidroxilo glicosídico libre (en las fórmulas está señalado con un asterisco), por consiguiente, ellos pueden transformarse en la forma aldehídica, de donde provienen las propiedades reductoras de estos disacáridos. Los disacáridos reductores entran en las mismas reacciones

químicas que los monosacáridos, ellos son capaces de formar derivados alquílicos y acílicos por medio de sus grupos hidroxilos, de oxidarse hasta ácidos monocarboxílicos (tipo del ácido glucónico), dar osazonas, la reacción del espejo de plata y separar el óxido de cobre (I) del licor de Fehling.

A todos los disacáridos les es característico (lo mismo que a los oligosacáridos y polisacáridos en general) la capacidad de transformarse en monosacáridos en la hidrólisis ácida o fermentativa. La hidrólisis de las sacarosas se acompaña de un cambio de signo de la rotación óptica: la sacarosa dextrógira se convierte en una mezcla levógira de glucosa y fructosa. Este proceso con frecuencia se denomina *inversión*.

La *sacarosa*, el disacárido más importante, está muy difundida en la Naturaleza. Este es el nombre químico de la azúcar común que también se nombra *azúcar de caña* o *de remolacha*. Se obtiene la sacarosa de la caña de azúcar, que crece en los trópicos (en la isla de Cuba y en otros países de la América Central) o del azúcar de remolacha (contiene del 12 al 15% de sacarosa).

La remolacha se tritura en virutas y se extrae de ella la sacarosa por medio del agua caliente en aparatos especiales nombrados difusores. La solución que se obtiene se trata con cal para precipitar las impurezas (defecación), y el exceso del hidróxido de calcio que pasa parcialmente a la solución, se precipita por pasar el dióxido de carbono (saturación). Posteriormente, después de la separación del precipitado, la solución se concentra por evaporación en los aparatos al vacío. Así se obtiene un polvo de cristales finos semiproducto. Después de efectuarle una depuración complementaria se obtiene el azúcar refinado (purificado). En dependencia de las condiciones de cristalización éste se separa en forma de finos cristales, o en forma de "granos de azúcar" compactos, que se fragmentan en pedazos. El azúcar en pastillas que se disuelve rápidamente, es el azúcar en granos triturados finamente y luego prensados.

POLISACÁRIDOS

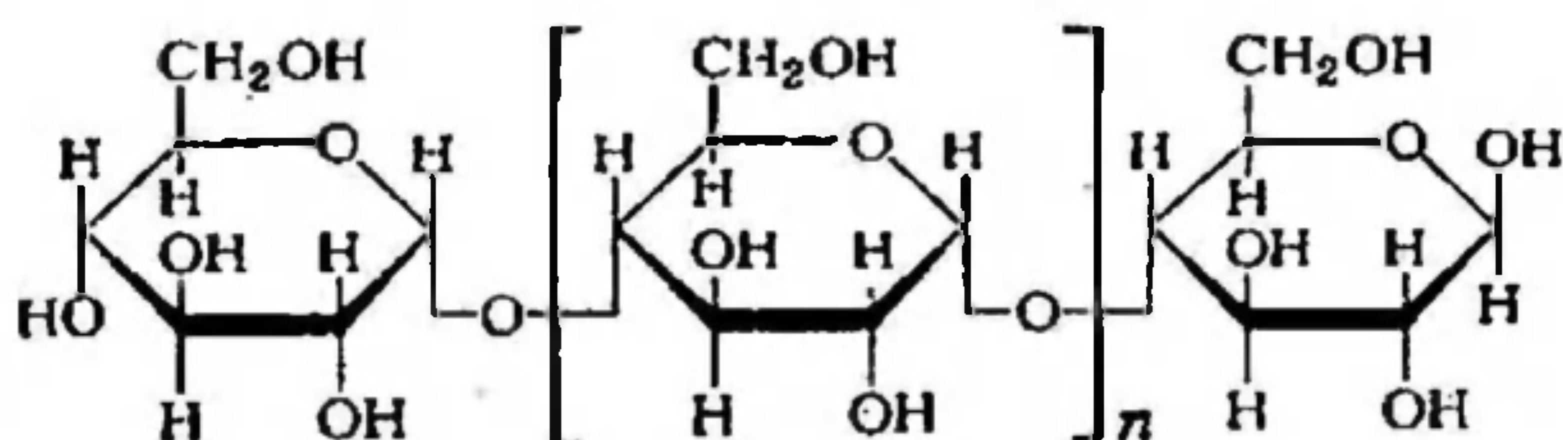
Las moléculas de los polisacáridos pueden considerarse como productos de la condensación de un gran número de moléculas de monosacáridos unas con otras. La composición de éstas se expresa en la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, donde n alcanza magnitudes de cientos y miles. Los más importantes polisacáridos son el almidón y la celulosa.

§ **156. Almidón.** El almidón se forma en las plantas en el proceso de la fotosíntesis y se almacena en las raíces, tubérculos y en las semillas. Los granos del arroz, trigo, centeno y otros cereales contienen del 60 al 80% de almidón, y los tubérculos de las patatas contienen del 15 al 20%. En el mundo animal el papel "de reserva de carbohidrato" lo juega un miembro de la familia del almidón, la polisacárida denominada *glicógeno* que se almacena principalmente en el hígado.

El aspecto exterior del almidón es bien conocido: éste es una sustancia compuesta de pequeños gránulos. El almidón no es soluble en el agua fría, se hincha y poco a poco se disuelve en el caliente. Las soluciones viscosas que se forman, a bajas temperaturas se convierten en una masa coloidal, engrudo.

El almidón es una mezcla de polisacáridos, la *amilosa* y la *amilopectina.* Utilizando un tratamiento especial con los disolventes, del almidón puede separarse la amilosa pura cristalina. La amilosa pura no forma al hincharse el engrudo, con el yodo da una coloración azul oscura característica; la amilopectina es la responsable de la formación del engrudo, y con el yodo da una coloración violeta débil.

Tanto la amilosa como la amilopectina están compuestos de residuos de glucosa, que están unidos por enlaces α-glicosídicos, pero se diferencian por la *forma de las moléculas*. La amilosa es un polisacárido *lineal*, construido de varios miles de residuos de glucosa, que están unidos por el enlace α-glucosídico. La estructura de la amilosa esquemáticamente puede expresarse por las sacarosa).



Por los datos del análisis roentgenográfico, la molécula de la amilosa está torcida en espiral. Dentro de la molécula que tiene forma de espiral queda un canal que tiene un diámetro de alrededor de 0,5 nm, en el cual pueden distribuirse las moléculas que sean convenientes por sus dimensiones, formando un tipo especial de complejos, así llamados *compuestos de inclusión* (véase la pág. 301). Uno de ellos es la señalada anteriormente combinación de la amilosa con el yodo de color azul.

La molécula de la amilopectina, a diferencia de la amilosa, tiene una estructura *ramificada*, que se acerca a la forma esferoidal. La masa molecular de la amilopectina hallada por métodos físicos tiene una magnitud del orden de 10^6, lo que significa que el grado de polimerización es igual aproximadamente a 6000.

Usos del almidón. La hidrólisis fermentativa del almidón tiene una importancia industrial en la producción del alcohol etílico de los granos o de las patatas (véase § 68). El proceso comienza desde la conversión del almidón a glucosa, la cual después se fermenta.

Utilizando tipos especiales de enzimas y variando las condiciones, la fermentación puede dirigirse hacia la obtención del

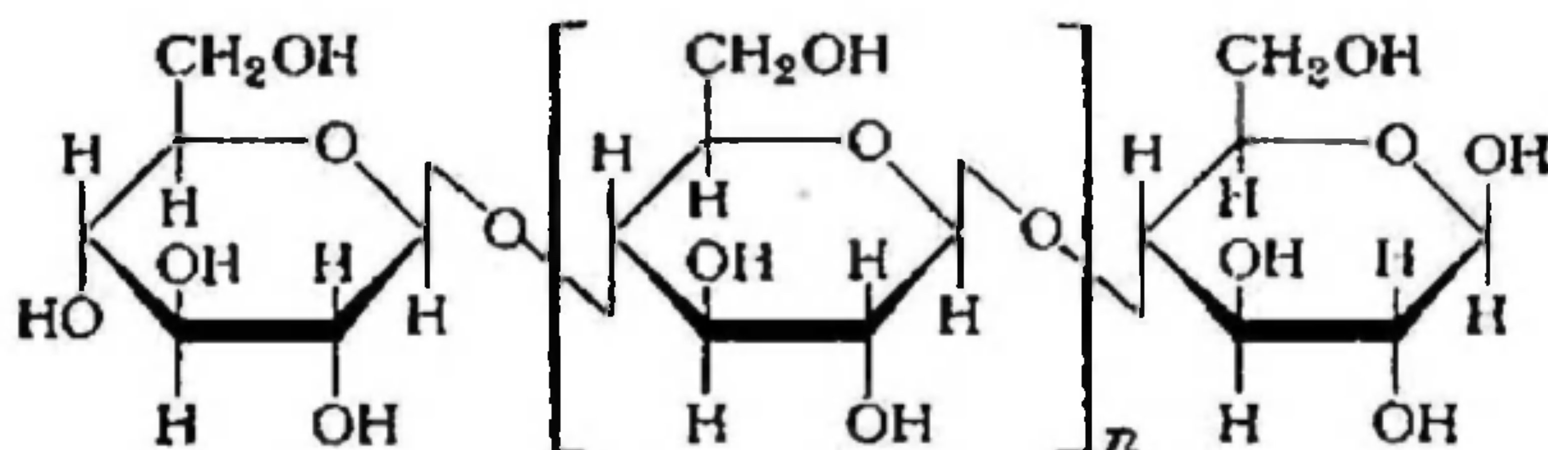
alcohol butílico y la acetona, los ácidos láctico, cítrico y glucónico, etc.

Al someter el almidón a la hidrólisis con ácidos, puede obtenerse la glucosa en forma de un preparado puro cristalino o en forma de *melaza*, que es un sirope coloreado que no se cristaliza.

Como un producto alimenticio el almidón alcanza la mayor importancia: en forma de pan, de patatas, granos, sirve de la fuente principal de carbohidratos en nuestra ración alimenticia. Además, el almidón puro se emplea en la industria alimenticia en la producción de artículos de confitería y culinarios, y de embutidos. Grandes cantidades de almidón se emplean para encolar (*plastecer*) las telas, para pegar papeles y cartón, en la producción de goma de dextrina para oficinas.

En la Química analítica el almidón sirve de indicador en el método de titulación yodométrica. Con estos objetivos es mejor emplear la amilosa purificada, sus soluciones no se espesan, y la coloración que se forma con el yodo es más intensa.

§ **157. Celulosa.** La celulosa es un polisacárido formado de unidades de glucosa. Su estructura recuerda la estructura de la amilosa, o sea, ella también está compuesta de residuos de glucosa, pero éstos están unidos entre si por enlaces β-glicosídicos, y no α-glicosídicos, como en la amilosa.



La masa molecular de la celulosa es inmensa, en un orden de 500 mil, ésta puede alcanzar varios millones, o sea, en la fórmula expuesta *n* es igual a decenas de miles.

La celulosa es un "material de construcción" más importante de las plantas, del cual están compuestas las paredes de las células vegetales. Por ejemplo, las fibras de algodón, bien conocidos por todos en forma de algodón absorbente, están compuestas en un 98% de celulosa. La celulosa no se funde y no pasa al estado de vapor: al calentarla aproximadamente hasta 350 °C, se descompone, se carboniza. No es soluble en el agua y en la mayoría de disolventes orgánicos e inorgánicos.

La incapacidad de la celulosa de disolverse en el agua, es una propiedad inesperada para las sustancias que contienen tres grupos hidroxilos en cada seis átomos de carbono. Es bien conocido que los compuestos polihidroxílicos fácilmente se disuelven en el agua.

La insolubilidad de la celulosa se explica por que sus fibras son como unos "haces" de moléculas filiformes, que están dispuestas paralelamente y unidos por gran cantidad de enlaces de hidrógeno, los que se forman como resultado de la interacción de los grupos hidroxilos. En el interior de un "haz" similar el disolvente no puede penetrar y, por consiguiente, tampoco ocurre la separación de las moléculas unas de otras.

La celulosa es soluble en la solución de hidróxido de cobre en amoníaco acuoso concentrado (reactivo de Shweitzer). Los ácidos concentrados (sulfúrico, fosfórico) y la solución de cloruro de cinc concentrada, también disuelven la celulosa, pero en este caso tiene lugar descomposición parcial de ésta (hidrólisis) que se acompaña de una disminución de la masa molecular.

Las propiedades químicas de la celulosa se determinan ante todo por la presencia de grupos hidroxilos. Al actuar el sodio metálico, puede obtenerse el alcoholato de celulosa trisódico $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n$. Bajo la acción de soluciones acuosas concentradas de álcalis ocurre la llamada *mercerización*, que es la formación parcial de alcoholatos de celulosa, que conlleva a la hinchazón de la fibra y a la elevación de la susceptibilidad a la acción de los colorantes. Como resultado de la oxidación, en la macromolécula de la celulosa aparecen cierto número de grupos carbonilos y carboxilos. Bajo la influencia de los oxidantes fuertes procede la descomposición de la macromolécula. Los grupos hidroxilos de la celulosa pueden alquilarse y acilarse, dando éteres y ésteres.

Usos de la celulosa. La celulosa ha sido empleada por el hombre desde tiempos remotos. Primeramente se utilizaba la madera como carburante y material de construcción; luego, las fibras de algodón, lino, etc. empezaron a utilizarse como materia prima textil.

Los primeros métodos industriales de elaboración química de la celulosa, surgieron a consecuencia del desarrollo de la industria papelera.

El *papel* es una capa fina de fibras de celulosa, prensadas y pegadas para crear una resistencia mecánica, y también una superficie lisa para prevenir el derramamento de tinta.

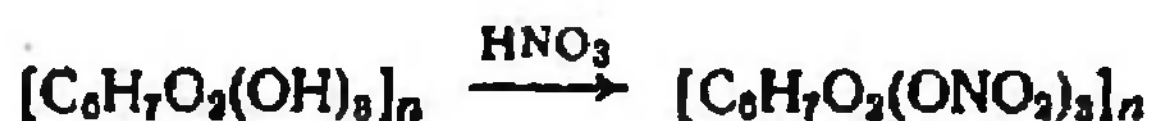
Inicialmente para preparar papel se empleaba materia prima vegetal, de la cual por métodos puramente mecánicos podían obtenerse las fibras necesarias, —los tallos de arroz (el llamado papel de arroz) y algodón. También se empleaban telas usadas que recogían entre la población (trapos). Sin embargo, a medida que se desarrolló la imprenta, los fuentes de materia prima enumeradas comenzaron a ser insuficientes para satisfacer las necesidades crecientes de papel. Particularmente mucho papel se gasta en imprimir los periódicos, y el problema sobre la calidad del papel (blancura, resistencia y durabilidad) para el papel de periódico no tiene importancia. Conociendo que la madera está

compuesta de celulosa aproximadamente en un 50%, a la masa del papel comenzó a añadírsele la madera molida. Este tipo de papel no es resistente y rápidamente se pone amarillo (en particular, a la luz).

Para poder mejorar la calidad de los aditivos de madera a la pasta de papel, fueron propuestos diferentes métodos de elaboración química de la madera, que permiten obtener de ella más o menos la celulosa pura, libre de sustancias acompañantes, como la lignina, resinas y otras. Para separar la celulosa fueron propuestos varios métodos, de los cuales estudiaremos el sulfítico.

Por el *método sulfítico* la madera triturada "se coce" a presión con el bisulfito cálcico. Las sustancias acompañantes se disuelven y la celulosa libre de impurezas se separa mediante la filtración. La *lejía bisulfítica* que se forma es un desecho en la producción del papel. Sin embargo, a consecuencia de que estos desechos contienen, junto con otras sustancias, los monosacáridos capaces fermentarse, ellos se utilizan como materia prima para obtener alcohol etílico (el llamado *alcohol de hidrólisis*, véase la pág. 189).

La celulosa se utiliza no sólo como materia prima en la producción de papel, sino que se emplea también en la posterior elaboración química. Los más importantes son los éteres y ésteres de celulosa. Así, al tratar la celulosa con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico se obtienen *nitratos de la celulosa*. Todos éstos son carburantes y explosivos. La cantidad máxima de radicales del ácido nítrico, que puede introducirse en la celulosa, es igual a tres en cada unidad de la glucosa:



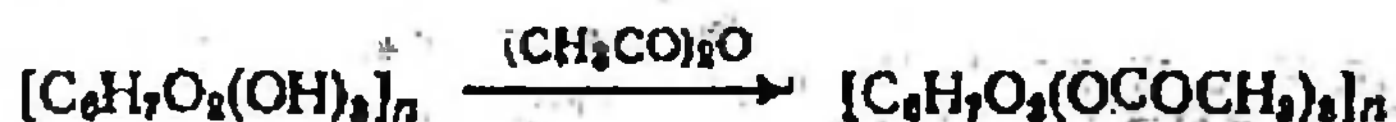
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{HNO_3} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$$

El producto de la esterificación completa el *trinitrato de la celulosa* (trinitrocelulosa), debe contener en correspondencia a la fórmula 14,1% de nitrógeno. En la práctica se obtiene un producto con un contenido de nitrógeno algo menor (12,5—13,5%), conocido en la técnica bajo el nombre de *piroxilina*. Al tratar la piroxilina con éter, se gelatiniza, y después de evaporarse el disolvente, queda una pasta compacta. Los pequeños pedacitos cortados de esta pasta son la *pólvora sin humo*.

El producto de la nitración que contiene alrededor de 10% de nitrógeno, responde por su composición al *dinitrato de celulosa*: en la técnica este producto es conocido como *coloxilina*. Al actuar sobre este una mezcla de alcohol y éter, se forma una solución viscosa nombrada *colodión* que se emplea en la medicina. Si a esta solución se le añade alcanfor (0,4 partes de alcanfor para 1 parte de coloxilina) y evaporamos el disolvente, entonces quedará una película flexible transparente, *celuloide*. Históricamente, éste es el primer tipo conocido de plástico. Ya en el siglo pasado,

el celuloide obtuvo una amplia utilización como material termoplástico, conveniente para la producción de muchos objetos (juguetes, mercería, etc.). La utilización del celuloide en la producción de películas cinematográficas y de lacas nitrocelulósicas tiene importancia particular. Un serio inconveniente de este material reside en que es excesivamente inflamable, por ello en la actualidad el celuloide cada vez más se remplaza por otros materiales, en particular, por los *acetatos de la celulosa.*

Al tratar la celulosa con una mezcla de anhídrido acético, ácido acético y ácido sulfúrico o cloruro de cinc (los últimos juegan el papel de catalizadores) se forma el *triacetato de celulosa*:



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$$

La acetilación incompleta de la celulosa o la hidrólisis parcial del triacetato conlleva al *acetato secundario* (2,4—2,7 de los radicales del ácido acético en la unidad elemental). De los acetatos de la celulosa se preparan lacas, películas cinematográficas no inflamables, y también fibras de acetato de celulosa.

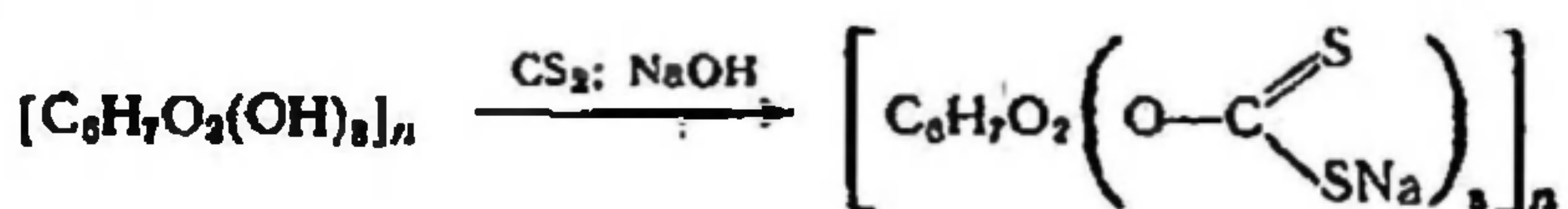
Si miramos con microscopio las fibras de los materiales textiles naturales más importantes, —el algodón, la lana y la seda natural, llama la atención la diferencia entre los dos primeros y la seda. Las fibras del algodón y de la lana tienen una superficie "afelpada", en éstas por todas partes sobresalen pelitos corticos. Las fibras de la seda con más lisas y de aquí proviene el brillo y la espesura de los tejidos de seda.

Al reparar este hecho, ya hace tiempo se ha tratado de crear la seda artificial, cambiando el carácter de la superficie de las fibras de la celulosa.

Para obtener fibras del triacetato de la celulosa, se disuelve el triacetato en una mezcla de acetona y alcohol etílico (o en una mezcla de alcohol y benceno) y después esta solución (*moldeo de la fibra*) se hace pasar a presión a través de un recipiente con minúsculos orificios, *hileras*. Los chorritos finiticos que salen, al evaporarse el disolvente (*hilatura en seco*), se transforman en hilos muy finos, que luego se tuercen en más grueso, rayón de acetato de celulosa ya apto para el tejido. Este tipo de tejido de fibra sintética posee una serie de ventajas en comparación con otras sedas sintéticas, por ejemplo, con la *viscosa* (véase posteriormente). Por eso la producción de éstas en los últimos años se desarrolla exitosamente.

Evidentemente, el principio general que descansa en la base de obtención de la fibra de acetato de celulosa (disolución, y luego moldeo de los hilos), puede realizarse también, o sea, obteniendo soluciones de celulosa por otra vía. Una gran importancia técnica tiene el *método de la viscosa.* La esencia de este método consiste en la formación de un compuesto de la celulosa, soluble en el

agua, al tratar la última con el bisulfuro de carbono y álcali:



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{CS_2;\ NaOH} \left[C_6H_7O_2\left(O-C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow SNa\end{matrix}\right)_3\right]_n$$

El compuesto que se forma es sal sódica del éster del ácido ditiocarbónico (xántico) y de la celulosa. Este compuesto se denomina *xantato de la celulosa*. La solución acuosa (o más exactamente, alcalina) de xantato de celulosa (*viscosa*) se hace pasar a través de hileras en un baño de hilatura con ácido sulfúrico (así llamada *hilatura en húmedo*). Bajo la acción de los ácidos los grupos xánticos se desprenden y se regenera la celulosa, formándose un hilo liso de la seda viscosa.

Este mismo hilo, pero algo más grueso y "cortado" en pequeños pedazos, es la *fibra cortada*, de la cual se obtienen telas que sustituyen las de algodón.

Si la viscosa, se hace pasar a presión no por las hileras, sino a través de los orificios estrechos, se obtiene una película transparente, el *celofán*.

Se planteó obtener fibra artificial también de las soluciones de la celulosa en el reactivo de Shweitzer. El rayón "cuproamoniacal" obtenido por este método, es de gran calidad, pero su precio es alto.

También los éteres de la celulosa han encontrado utilización técnica. Así, tratando la celulosa con álcali y después con cloruro de metilo (a presión) se obtiene la *metilcelulosa*:



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{NaOH;\ CH_3Cl} [C_6H_7O_2(OH)(OCH_3)_2]_n$$

En la metilación la celulosa adquiere alguna solubilidad en el agua; se emplea principalmente como espesante (en lugar del almidón) en las industrias textil, cosmética y alimenticia.

De manera similar se obtiene la *etilcelulosa*, que se emplea para la producción de las películas resistentes al frío.

Las fibras artificiales a base de la celulosa, hoy día ocupan un lugar notable en el balance general de la materia prima textil.

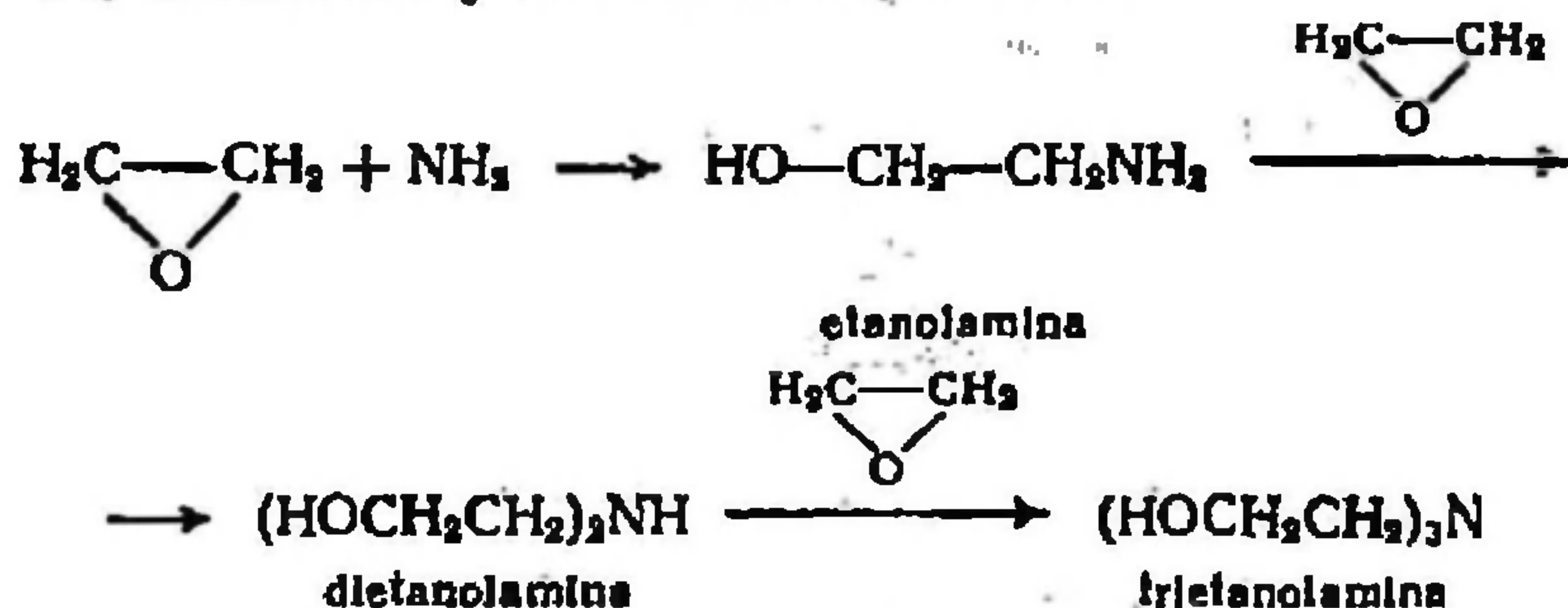
CAPITULO 20

Aminoalcoholes y aminoácidos

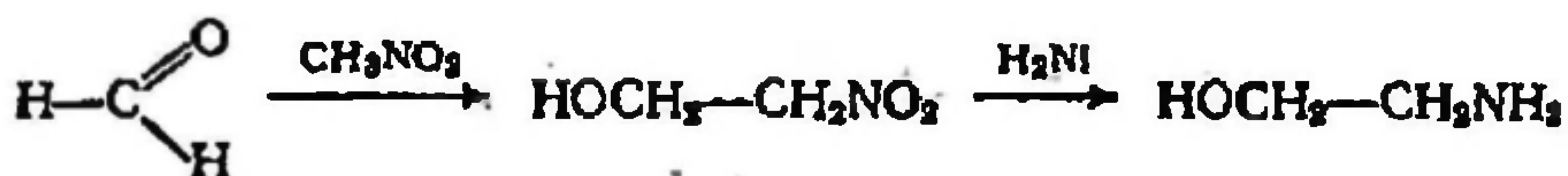
Llámanse *aminoalcoholes* aquellos compuestos, cuyas moléculas contienen a la vez grupos amino y hidroxilo, y los *aminoácidos* son los compuestos que tienen funciones amínicas y carboxílicas.

AMINOALCOHOLES Y AMINOFENOLES

§ 158. Aminoalcoholes. Los representantes más importantes de esta clase son las *etanolaminas* que se obtienen en la industria a partir del amoníaco y del óxido de etileno:



Los nitroalcoholes que se obtienen por la condensación de los nitrocompuestos con los aldehídos y cetonas (véase § 121), al reducirse forman aminoalcoholes:



Las etanolaminas son líquidos con alta temperatura de ebullición, miscibles con el agua en todas proporciones. Se emplean como disolventes. La presencia del grupo amino les da a todos estos compuestos propiedades básicas. La trietanolamina forma con los ácidos sales, por ejemplo:



$$(HOCH_2CH_2)_3N + H_2S \longrightarrow (HOCH_2CH_2)_3N \cdot H_2S$$

La sal sulfhídrica al calentarla se descompone. Este método se emplea para purificar diferentes gases industriales del sulfuro

de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno que se forma puede emplearse, por ejemplo, como materia prima en la producción del ácido sulfúrico, y la trietanolamina regenerada vuelve a emplearse en la purificación de los gases. De forma análoga la trietanolamina se une al dióxido de carbono y al cianuro de hidrógeno, lo que también se utiliza en la purificación de los gases.

Las etanolaminas se emplean también en la producción de detergentes sintéticos. Se encuentran éstos también en las sustancias naturales.

Al sustituir en la dietanolamina los grupos hidroxilos por halógenos se forma un análogo nitroso de la iperita $(ClCH_2CH_2)_2NH$. Este es un líquido muy tóxico. Los compuestos de este tipo han atraído la atención de los científicos como preparados perspectivos para curar los tumores malignos.

A las sustancias fisiológicamente activas importantes pertenece el aminoalcohol *colina*. Por su estructura éste es una base amonia cuaternaria:



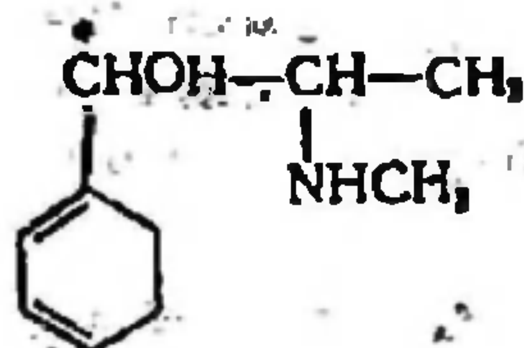
La colina entra en la composición de los fosfatidos que pertenecen a las sustancias grasosas (véase § 111). Debido a la capacidad de la colina de participar en la regulación del metabolismo, la colina sintética ha comenzado a utilizarse en la ganadería y avicultura como un aditivo a la comida.

En la deshidratación de la colina se forma una amina no saturada bastante venenosa, la *neurina*:

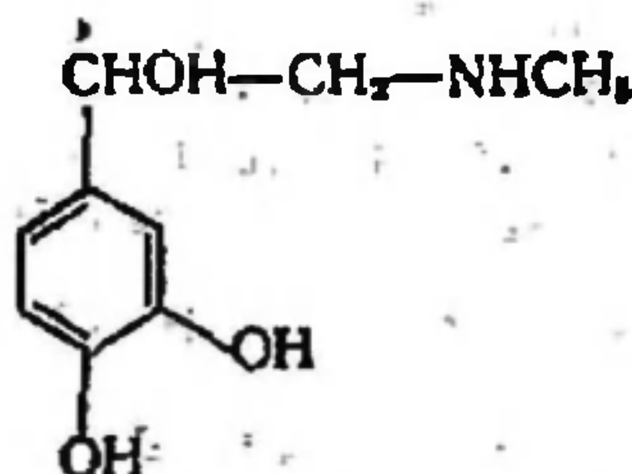


El proceso transcurre, en particular, en la putrefacción de las proteínas.

Algunos aminoalcoholes, derivados del benceno, en los cuales el grupo amino y el hidroxilo se encuentran en la cadena lateral, también partenecen al número de sustancias fisiológicamente activas importantes. Por ejemplo, la *efedrina*, que se encuentra en algunas plantas, se emplea como medicamento que excita el sistema nervioso central y reduce los vasos. Su molécula tiene dos átomos de carbono asimétricos, y por eso ella existe en forma de cuatro (2^2) isómeros espaciales. En la Naturaleza se encuentra el isómero levógiro.



efedrina

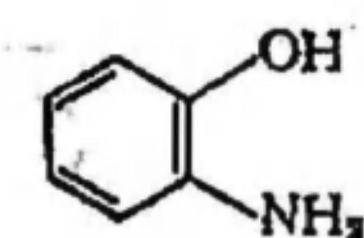


adrenalina

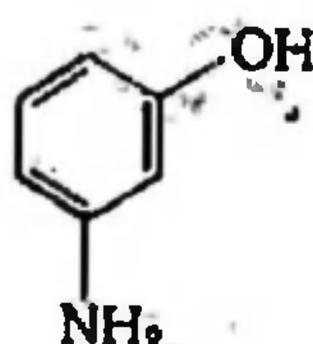
La *adrenalina* juega el papel de hormona en los organismos de los animales y del hombre que regula los procesos vitales importantes (intercambio de carbohidratos y actividad cardíaca). Por su estructura es parecida a la efedrina, pero tiene más grupos hidroxilos en el núcleo.

La adrenalina natural es un isómero levógiro. Es interesante, que su antípoda dextrógiro es 15 veces más débil por su acción fisiológica.

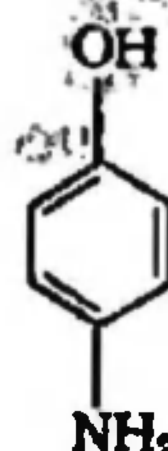
§ 159. Aminofenoles. Llámanse aminofenoles los compuestos aromáticos, derivados del benceno, que contienen en el núcleo un hidroxilo y un grupo amino. El más simple aminofenol posee tres isómeros:



1,2-ó *o*-aminofenol (punto de fusión, 174 °C)



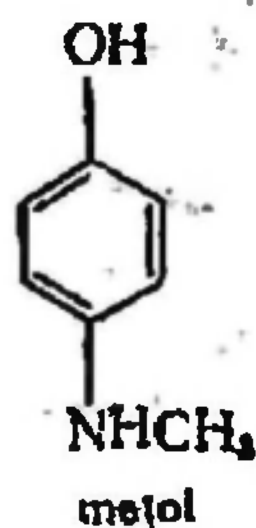
1-3-ó *m*-aminofenol (punto de fusión, 123 °C)



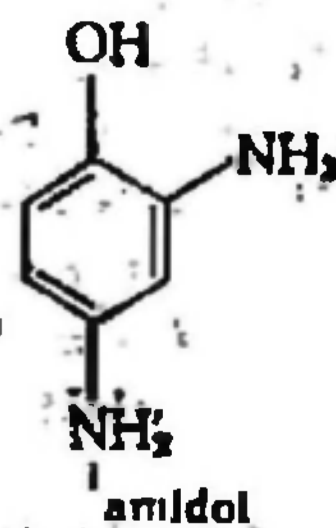
1,4-ó *p*-aminofenol (punto de fusión, 184 °C)

Las *o*- y *p*-aminofenoles se obtienen por la reducción de los nitrofenoles correspondientes, que a su vez se producen fácilmente mediante la nitración del fenol. La síntesis del *m*-aminofenol es más compleja.

Los dos grupos donadores de electrones, que se encuentran en los aminofenoles, elevan la densidad electrónica en el núcleo, lo que causa un aumento de su reactividad. Los aminofenoles, oxidándose fácilmente, actúan sobre muchas sustancias como reductores. Así, por ejemplo, ellos hacen eliminarse la plata metálica de sus sales. Gracias a esto, los aminofenoles se emplean en la fotografía como *reveladores*. Con este objetivo se utilizan, por ejemplo, el *metol* (4-metilaminofenol) o el *amidol* (2,4-diaminofenol):



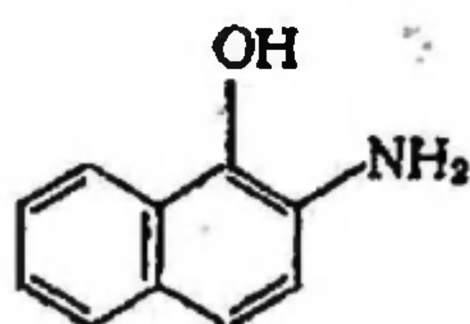
metol



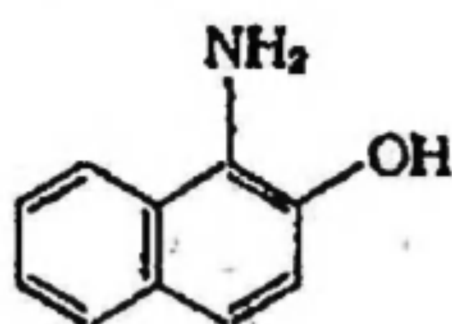
amidol

Los compuestos más complejos de este tipo sirven de semiproductos en la síntesis de los colorantes. Esto, en particular, se refiere a los derivados de la serie de naftaleno. Además de los

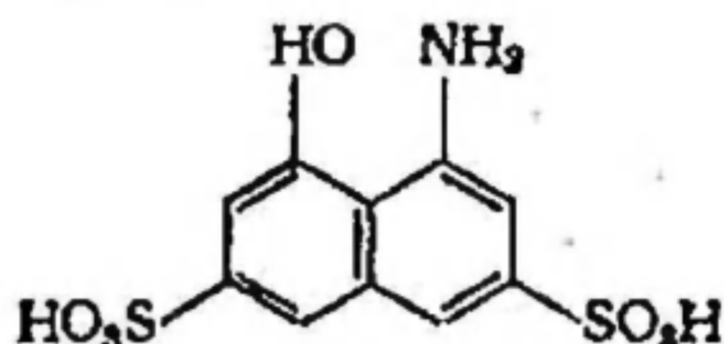
grupos aminos e hidroxilos, en estos compuestos con frecuencia existen también los grupos sulfónicos, por ejemplo:



2-aminonaftol-1

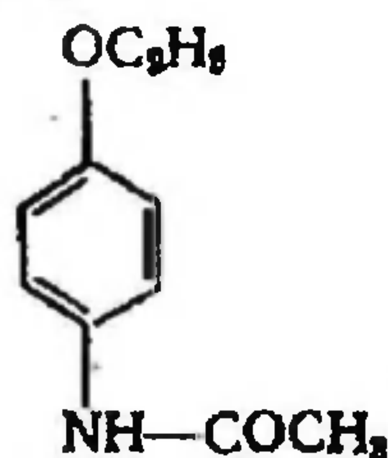


1-aminonaftol-2

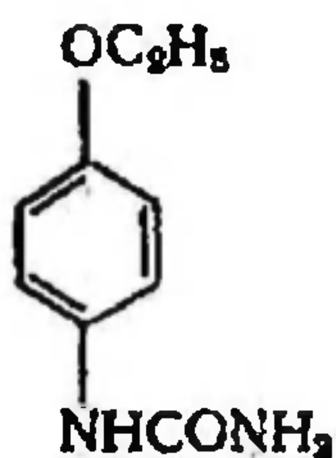


ácido 1-amino-8-nafto-3,6-disulfónico ácido H

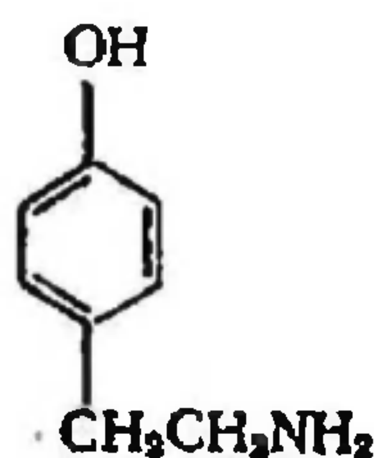
Muchos derivados de los fenoles, que contienen un grupo amino lo mismo en el núcleo que en la cadena lateral, poseen actividad fisiológica. Dentro de éstos se encuentra el preparado medicinal, *fenacetina*, que es un medio antipirético; la sustancia dulce sintética nombrada *dulcina* (es unas 500 veces más edulcerante que el azúcar), y que es por su estructura un derivado de la urea; la *tiramina*, una sustancia venenosa, que se encuentra en el hongo cornezuelo que es un parásito de los cereales (centeno y trigo):



fenacetina (1-etoxi-4-acetilaminobenceno)



dulcina (4-etoxifenil-urea)

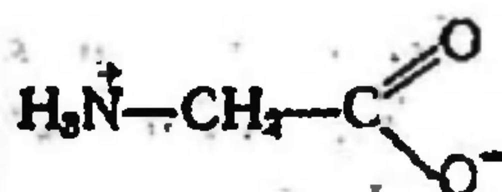


tiramina [β-(4-hidroxifenil)-etilamina]

AMINOÁCIDOS

§ 160. Propiedades físicas. Métodos de obtención. Llámanse *aminoácidos* los compuestos, que contienen en la molécula grupos amino y carboxilo. En dependencia de la posición mutua de ambos grupos funcionales, se diferencian los α-, β- y γ-aminoácidos. Los aminoácidos más simples contienen el grupo amino y el carboxilo, estos compuestos se nombran *ácidos monoámino monocarboxílicos*. Son, sin embargo, conocidos aminoácidos que contienen en la molécula dos grupos aminos y un grupo carboxilo, *ácidos diaminocarboxílicos*; los que tienen un grupo amino y dos grupos carboxilos, *ácidos aminodicarboxílicos*, etc.

La presencia simultánea de un grupo básico y uno ácido en la molécula del aminoácido causa la neutralización intramolecular. Teniendo esto en cuenta, es más correcto representar los aminoácidos libres en forma de *sales internas* del tipo:



Esto se refleja también en las propiedades físicas de los aminoácidos: al igual que las sales inorgánicas comunes, los aminoácidos son sustancias cristalinas, solubles en el agua y poco solubles en los disolventes orgánicos. Se funden a altas temperaturas y, por lo común, fundiéndose se descomponen. Los aminoácidos no están aptos para pasar al estado de vapor.

A causa de la importancia de los aminoácidos han sido elaborados muchos métodos variados para su síntesis.

1. Sustitución del halógeno en los ácidos halogenados por el grupo amino al actuar el amoníaco en exceso (este método fue elaborado en el umbral de los siglos XIX—XX por E. Fischer):

$$ClCH_2—COOH + 3NH_3 \longrightarrow H_2N—CH_2—COONH_4 + NH_4Cl$$

De los ácidos halogenados correspondientes pueden obtenerse con este método aminoácidos de cualquier estructura.

La dificultad fundamental del proceso no es la realización de la reacción misma, sino la separación del aminoácido que se forma del producto secundario, el cloruro de amonio. En la actualidad la purificación se realiza, por lo común, con la ayuda de resinas de intercambio iónico.

2. La acción del cianuro de amonio (éste se comporta como una mezcla de ácido cianhídrico y amoníaco $NH_4CN \rightleftharpoons NH_3 + HCN$) sobre los aldehídos y las cetonas de la posibilidad de obtener α-aminoácidos (síntesis de N. D. Zelinski). El proceso transcurre a través de la formación intermedia de cianhidrina, que luego se convierte en aminonitrilo, que da en la hidrólisis un α-aminoácido:

$$\underset{\text{aldehído}}{CH_3—C\begin{smallmatrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow H}\end{smallmatrix}} \xrightarrow{HCN} \underset{\text{cianhidrina}}{CH_3—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—CN} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{aminonitrilo}}{CH_3—\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}—CN} \xrightarrow{H_2O(OH^+)}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{α-aminoácido}}{CH_3—\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}—C\begin{smallmatrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow OH}\end{smallmatrix}}$$

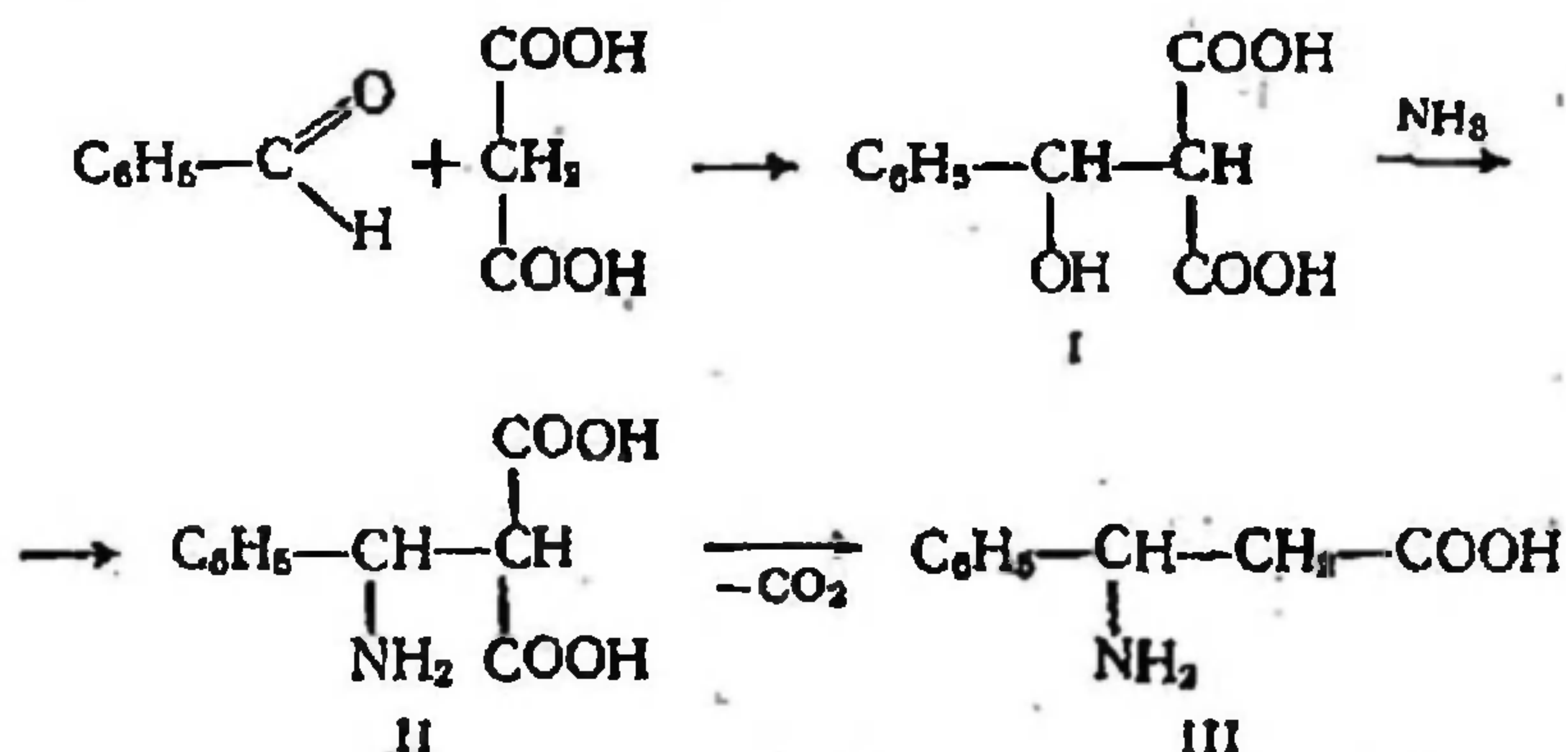
3. Adición del amoníaco a los ácidos α-, β-insaturados, formándose β-aminoácidos:

$$CH_2{=}CH—COOH \xrightarrow{NH_3} H_2N—CH_2—CH_2—COOH$$

Este orden de adición (en contra de la regla de Markóvnikov) se predetermina por la polarización del doble enlace bajo la acción del grupo carboxilo:

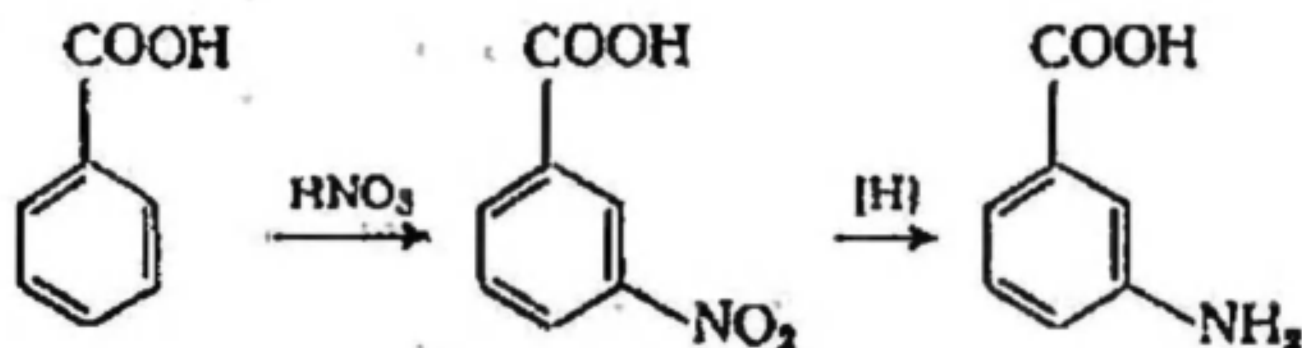
$$\overset{\delta+}{CH_2}{=}CH—\underset{OH}{C}{=}\overset{\delta-}{O}$$

4. Acción de los aldehidos y del amoniaco sobre el ácido malónico (síntesis del β-aminoácido según V. M. Rodiónov):



En la primera etapa de esta reacción tiene lugar la condensación del tipo aldólico, en la cual el papel de componente metilénico, lo juega el ácido malónico con sus hidrógenos movibles del grupo CH_2. En el producto de la condensación I, por la acción del amoníaco, el grupo hidroxilo se sustituye por el grupo amino (compárese el método 2, síntesis de los α-aminoácidos según Zelinski), el producto intermedio que se forma II se somete a la descarboxilación.

5. Reducción de los ácidos nitrosustituidos. Este método tiene mayor importancia para la síntesis de los aminoácidos aromáticos:

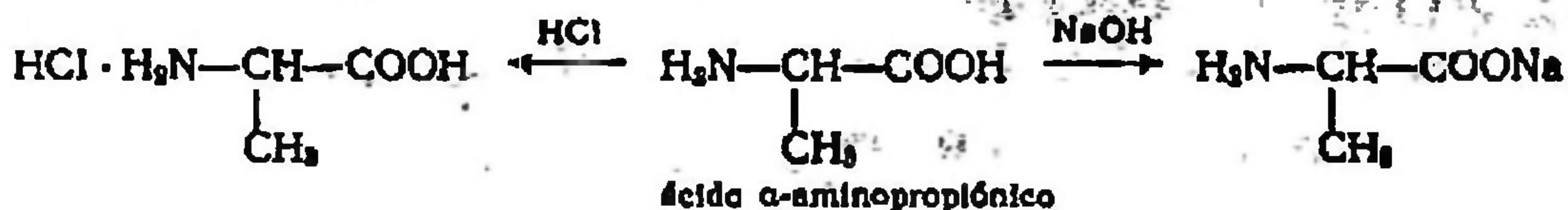


Los métodos expuestos son sólo una parte de la cantidad de vías diferentes, propuestas para la obtención de los aminoácidos.

§ 161. Propiedades químicas. Las propiedades de los aminoácidos, al igual que las de otros compuestos heterofuncionales, en la primera aproximación, son la suma de las propiedades de las funciones presentes en la composición.

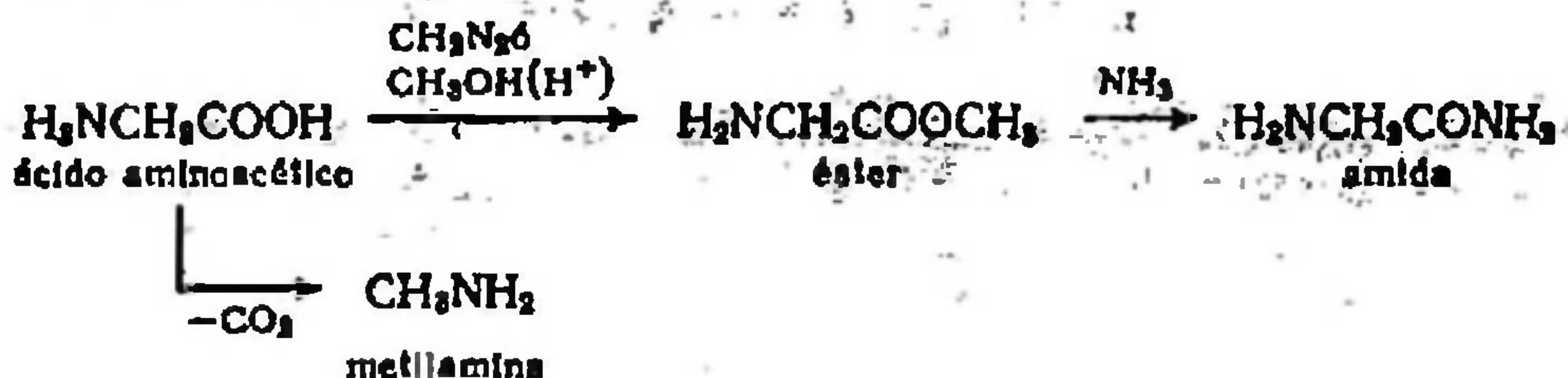
La peculiaridad de los aminoácidos se determina ante todo por que en ellos existen dos funciones con carácter químico opuesto; el grupo amino con propiedades de base y el carboxilo con propiedades ácidas. Los mismo que tales sustancias inorgánicas, como el hidróxido de aluminio o de cinc, los aminoácidos son compuestos *anfóteros*, que reúnen en sí las propiedades de un ácido y de una base. La anfoteridad de los aminoácidos les per-

mite a ellos formar sales tanto con los ácidos como con las bases:

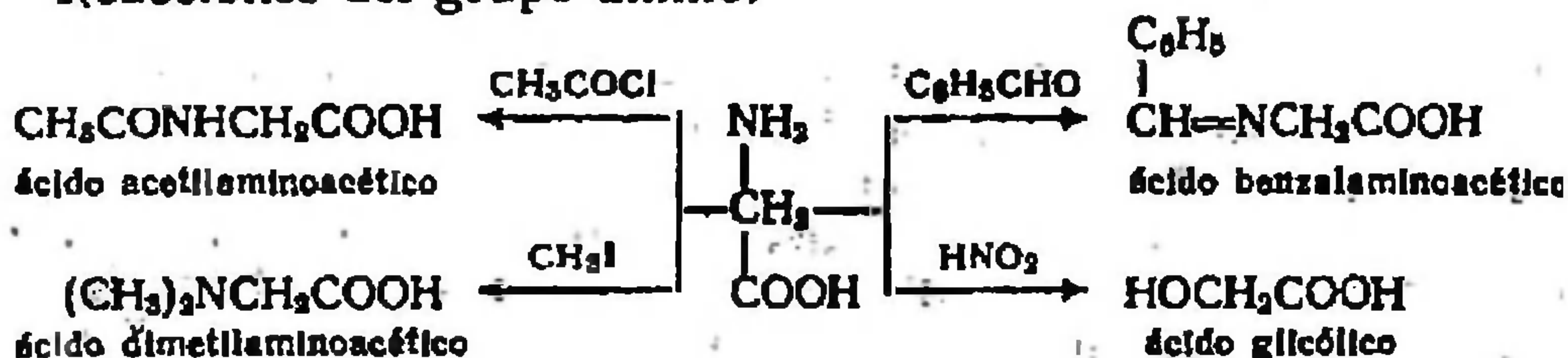


En otras reacciones de los aminoácidos también puede participar uno u otro su grupo funcional. Estas reacciones son similares a las de los aminas y de los ácidos, por eso no las estudiaremos en detalles, sino que nos limitaremos a las reacciones típicas que se realizan con el ácido aminoacético (glicina).

Reacciones del grupo carboxilo:

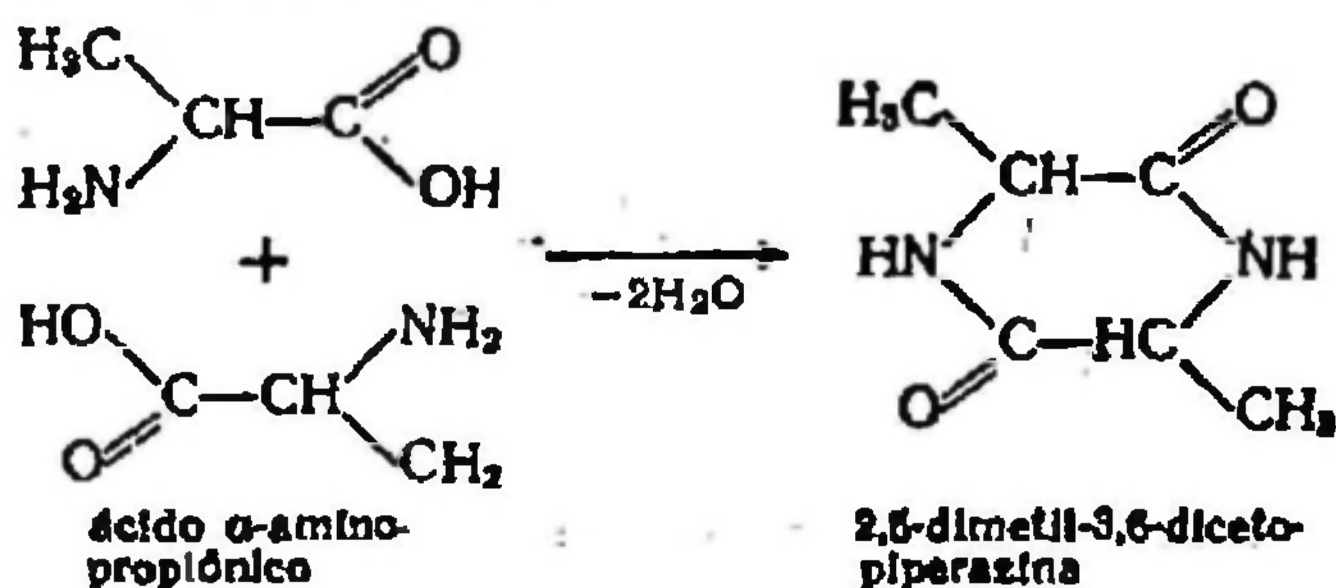


Reacciones del grupo amino:

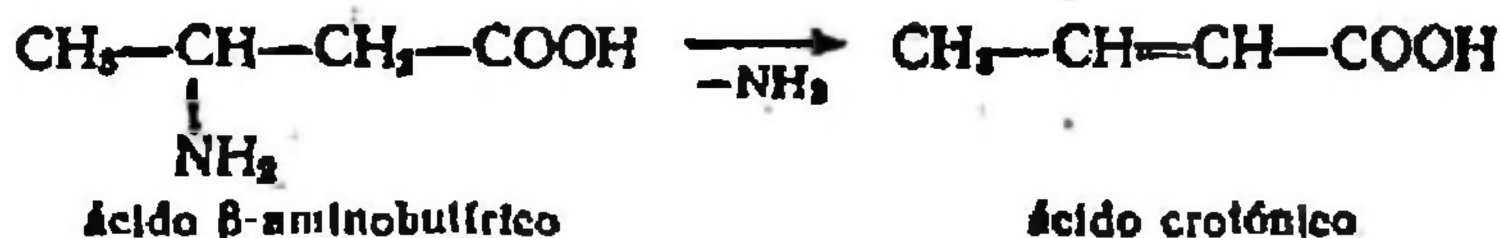


Las propiedades de los aminoácidos, al igual que de otros compuestos heterofuncionales, dependen de la disposición mutua de los grupos amino y carboxilo.

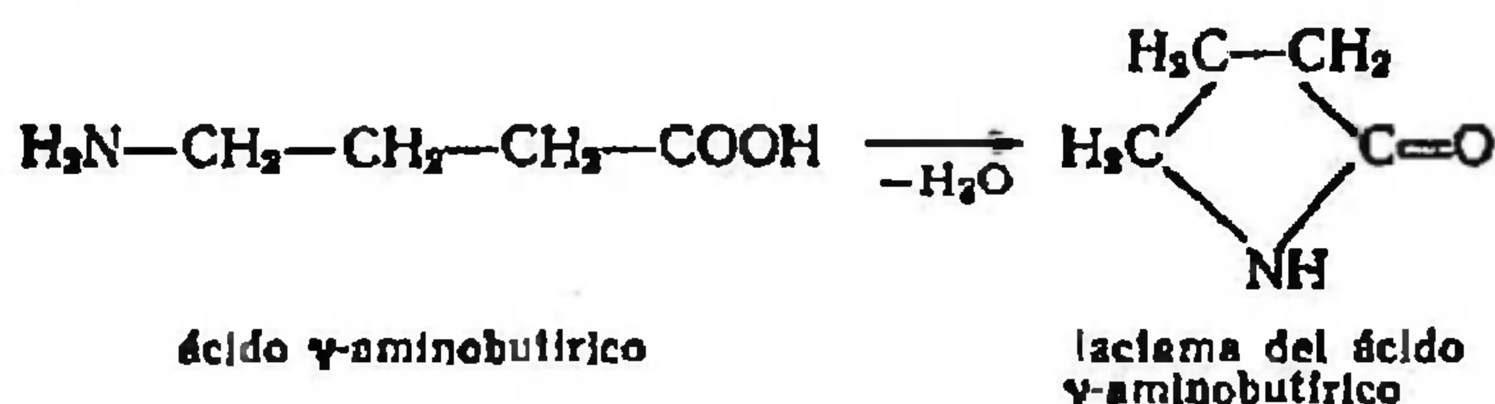
Los α-aminoácidos al calentarse forman amidas cíclicas, compuestas de dos moléculas de α-aminoácidos. Estos compuestos se denominan *dicetopiperazinas*:



Los β-aminoácidos con mayor facilidad que los otros pierden una molécula de amoníaco y se convierten en los ácidos no saturados:



Los γ-aminoácidos forman amidas intramoleculares cíclicas, las así llamadas *lactamas*:



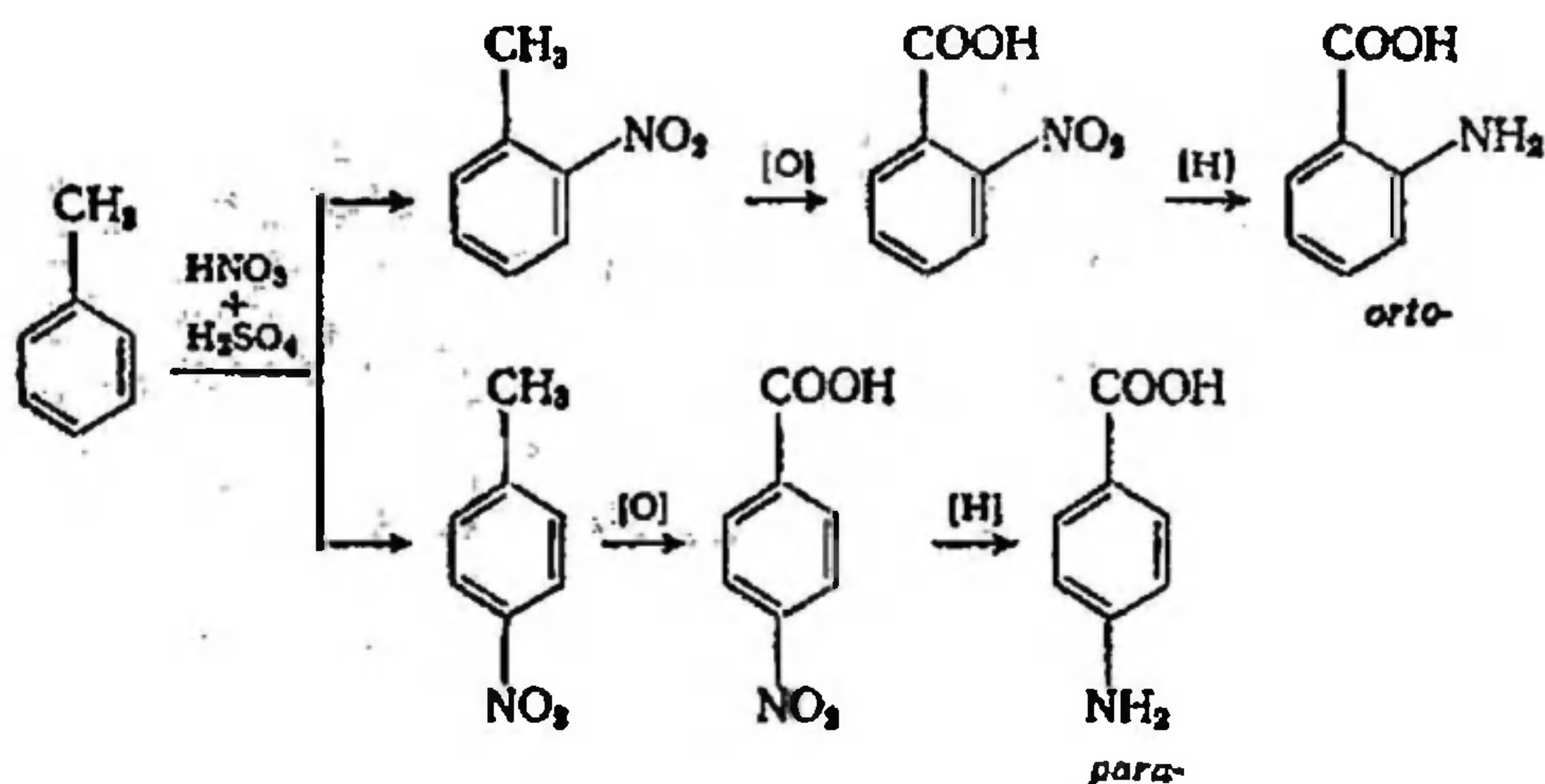
En cuanto a la relación de los α-, β-, y γ-aminoácidos al calentamiento, puede notarse una determinada semejanza con los hidroxiácidos correspondientes (véase § 141).

§ 162. Algunos representantes. Los aminoácidos más importantes son α-aminoácidos. Ellos forman unidades monómeras de moléculas proteínicas (véase § 173). Más detalladamente los estudiaremos en el capítulo dedicado a las sustancias proteínicas, aquí mencionemos sólo al más simple de los α-aminoácidos, el *ácido α-aminoacético* $H_2N—CH_2—COOH$. El también se denomina *glicocola* o *glicina*.

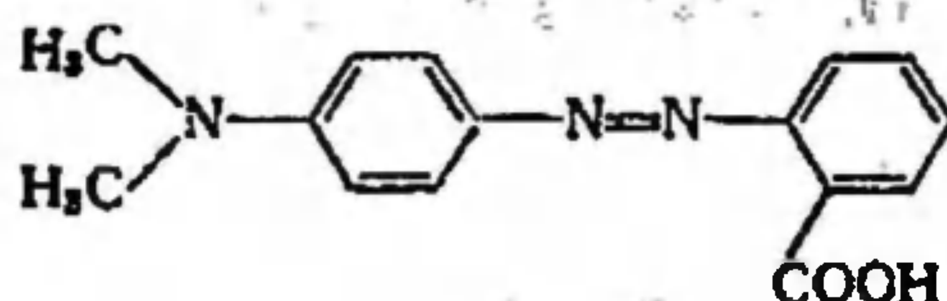
Como todos los aminoácidos, la glicocola es una sustancia cristalina incolora, soluble en el agua. Se produce por la síntesis del ácido cloroacético y del amoníaco.

Los aminoácidos que contienen los grupos funcionales en el núcleo bencénico o en el naftalénico, tienen importancia como semiproductos en las síntesis de los colorantes y medicamentos.

Acidos aminobenzoicos. De los tres ácidos isómeros, los que más importancia tienen son el *o*-aminobenzoico (*antranílico*) y *p*-aminobenzoico. De sustancia inicial en esta síntesis sirve el tolueno, que mediante la nitración se convierte en una mezcla de *o*- y *p*-nitrotoluenos, que después se oxidan en ácidos *o*- y *p*-nitrobenzoicos, la reducción de los cuales da los ácidos aminobenzoicos:

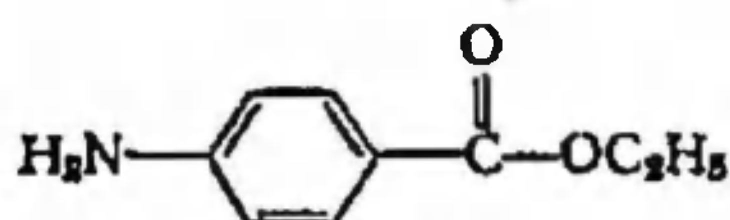


El ácido antranílico (isómero *orto*) se emplea en las síntesis de los colorantes. Por ejemplo, después de la diazotación y copulación azoica con la dimetilanilina se obtiene el rojo de metilo:

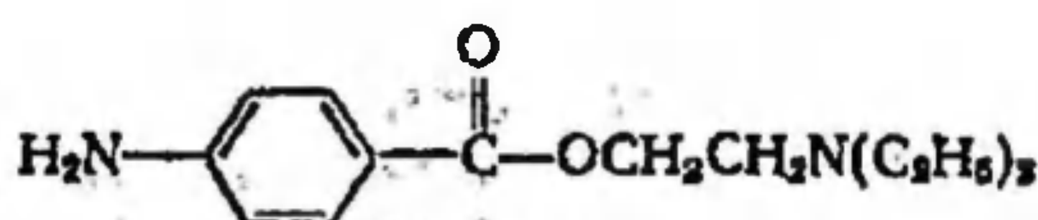


Esta sustancia se emplea como indicador: en medio ácido tiene color rojo, en medio neutral y alcalino, color amarillo.

Entre los derivados del ácido *p*-aminobenzoico existen importantes medicamentos:



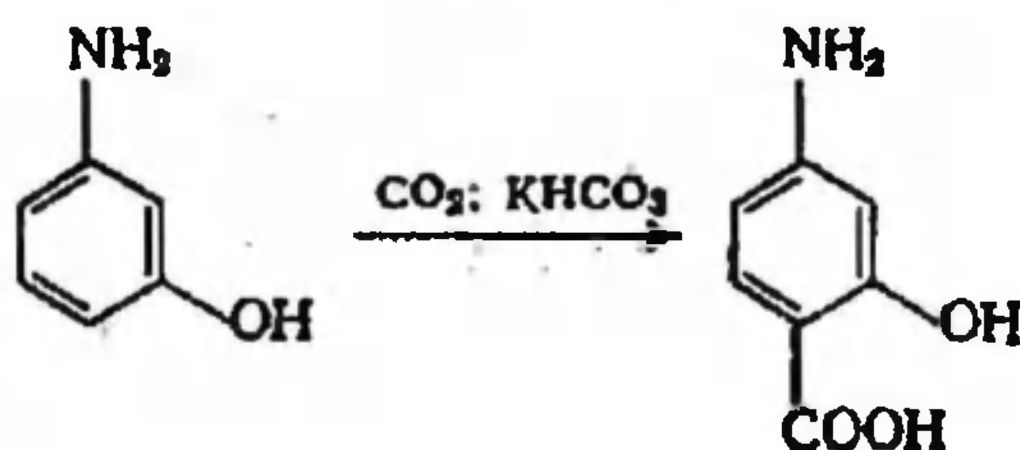
anestesina (éster etílico del ácido *p*-aminobenzoico)



novocaína (éster del ácido *p*-aminobenzoico y del alcohol dietilaminoetílico)

Ambas sustancias poseen acción anestésica local (quitan el dolor). Ellas sustituyen el alcaloide natural cocaína, cuyo empleo es peligroso porque desarrolla una costumbre enfermiza al usarlo.

Acido p-aminosalicílico (el nombre abreviado es APAS) ha alcanzado importancia como un medicamento contra la tuberculosis. Se obtiene del *m*-aminofenol y dióxido de carbono (la reacción es análoga a la síntesis del ácido salicílico, véase § 143):



Parte IV

COMPUESTOS HETEROCICLICOS

CAPITULO 21

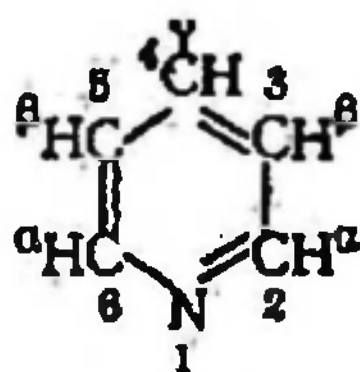
Heterociclos pentagonales y hexagonales. Alcaloides

Llámanse *heterocíclicos* los compuestos cíclicos, cuyos anillos están compuestos no sólo de átomos de carbono, sino que tienen también átomos de otros elementos, heteroátomos.

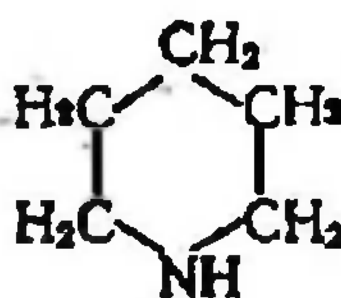
§ 163. Clasificación y característica general. Estos compuestos se clasifican por la naturaleza del heteroátomo, subdividiéndose luego por la cantidad de heteroátomos, el número de eslabones en el ciclo y otras causas.

Los compuestos heterocíclicos de mayor importancia son aquellos en los cuales átomos N, O o S entran en la composición de los anillos hexa- y pentagonales. Estos compuestos por su estructura pueden ser análogos a las cicloparafinas, pero aún más importantes son los compuestos heterocíclicos formalmente no saturados análogos a los compuestos aromáticos.

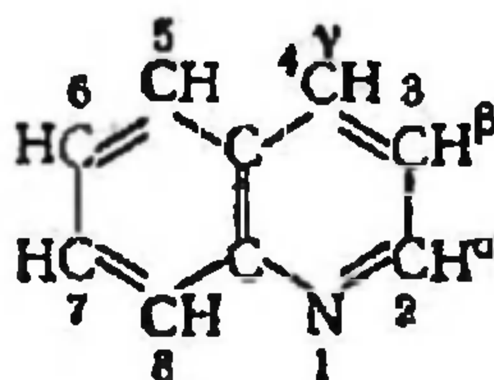
Más abajo vienen dadas las fórmulas y los nombres de los núcleos heterocíclicos más importantes. Como esta indicado en las fórmulas, la numeración siempre comienza por el heteroátomo. Para los compuestos simples se utiliza otro método: los átomos se designan con letras griegas, los adyacentes al heteroátomo, con la α, y los más alejados, con la β y γ:



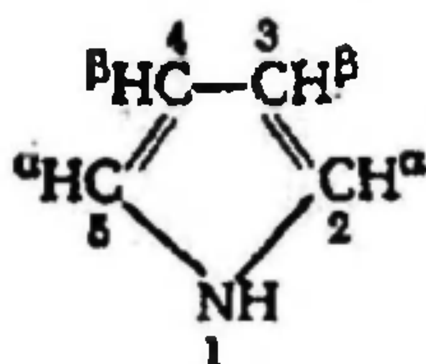
piridina



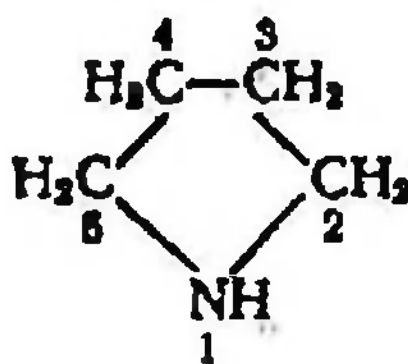
piperidina



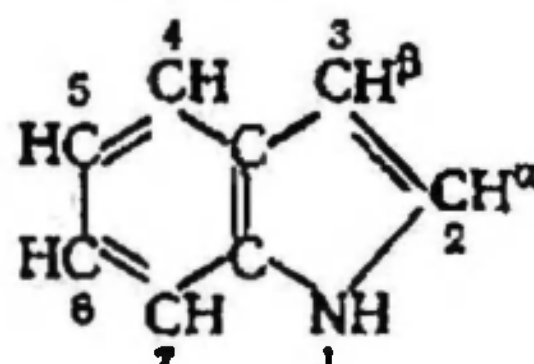
quinoleína



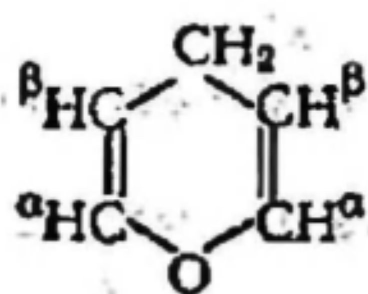
pirrol



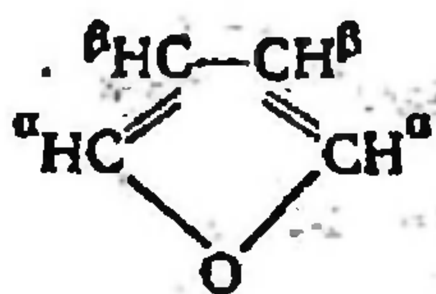
pirrolidina



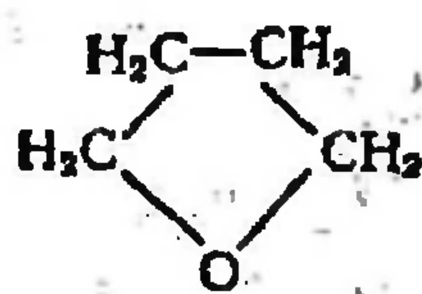
indol



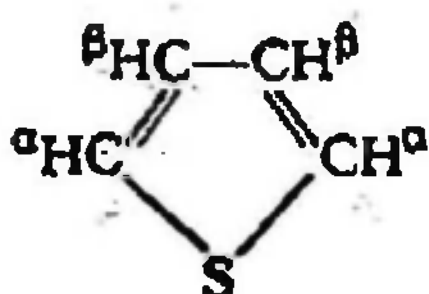
pirano



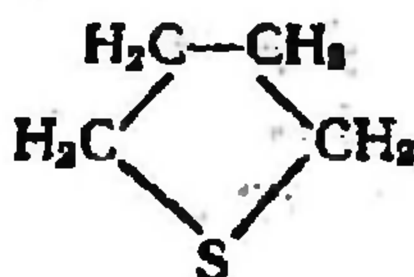
furano



tetrahidrofurano



tiofeno

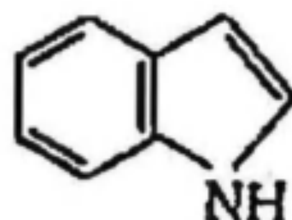


tiofano

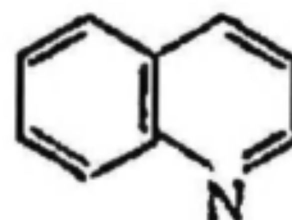
Los núcleos heterocíclicos, por lo común, se representan no con fórmulas completas, sino con esquemas convencionales semejantes a los que están establecidos para los compuestos aromáticos:



furano



indol



quinoleína

Lo mismo que hidrocarburos, los compuestos heterocíclicos sirven de base para la obtención de múltiples derivados variados, que tienen en las moléculas diferentes sustituyentes. Así, existen hidroxiderivados y derivados halogenados, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos y sulfónicos, nitrocompuestos, aminas, etc. heterocíclicos. Las propiedades de los compuestos heterocíclicos correspondientes son en general similares a las de los compuestos no cíclicos o carbocíclicos análogos. Esto facilita considerablemente el estudio de los compuestos heterocíclicos, convirtiéndolo en gran medida en una repetición de lo ya estudiado. Al exponer el material didáctico, prestaremos mayor atención sobre la diferencia en las propiedades, que en la semejanza.

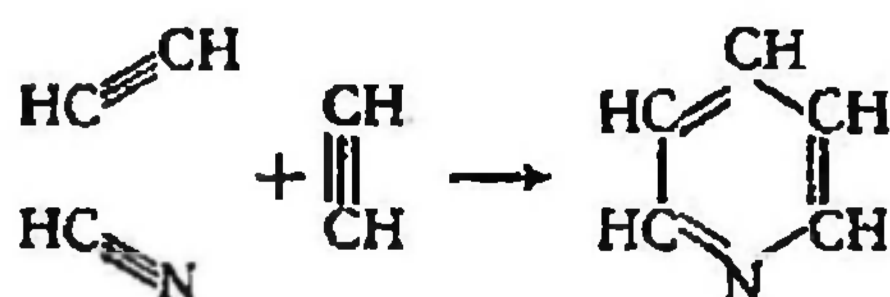
La peculiaridad de los compuestos heterocíclicos está dada por el hecho de que sus núcleos introducen sus singularidades, que con frecuencia y en un grado significativo determinan las propiedades del compuesto por completo.

La Química de los compuestos heterocíclicos últimamente se desarrolla con bastante rapidez. Esto se explica por el hecho de que a esta clase de compuestos pertenecen importantes sustancias naturales, una serie de valiosos medicamentos, colorantes y otras sustancias importantes en la práctica. A la descripción de los compuestos heterocíclicos han sido dedicadas ediciones de muchos tomos, en el marco de este libro sólo de una forma corta conocemos los fundamentos de esta amplia rama.

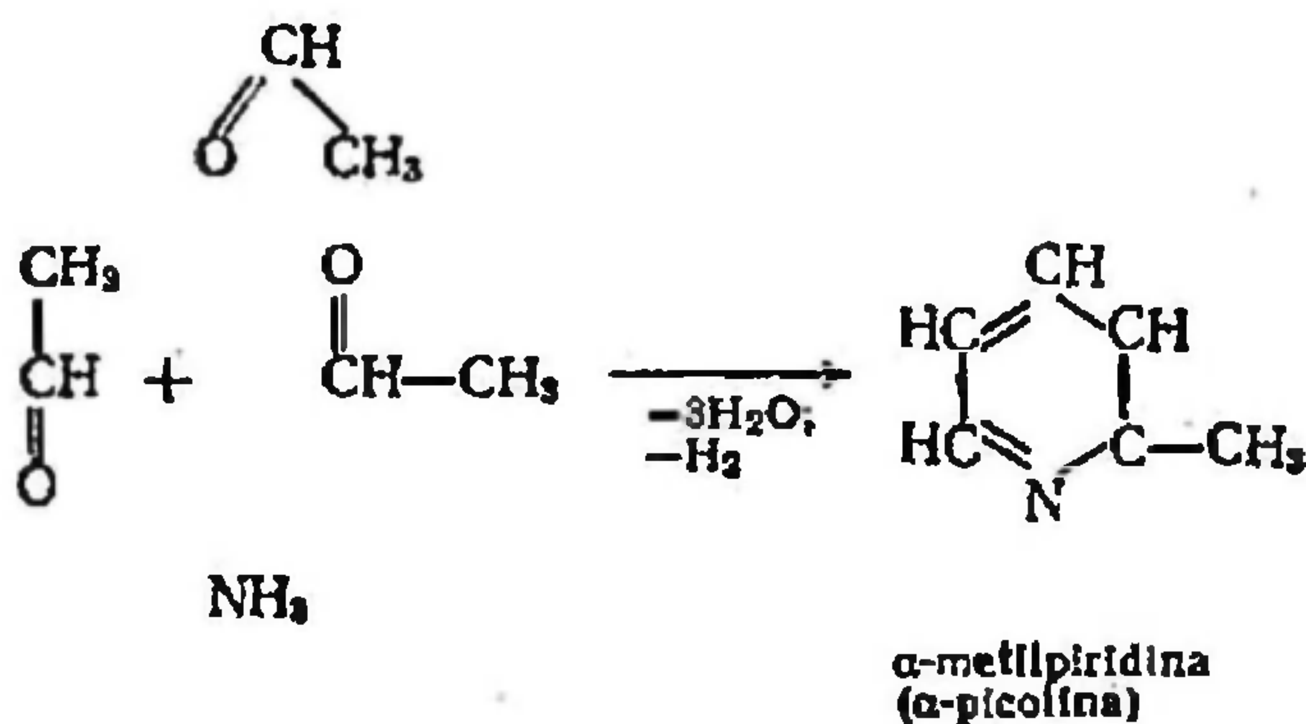
COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE ANILLO HEXAGONAL CON UN HETEROÁTOMO

§ 164. **Piridina y sus derivados.** La piridina puede considerarse como un análogo al benceno, en el cual un grupo CH está sustituido por un átomo de nitrógeno. Es un líquido con punto de ebullición de 115 °C, que posee un olor desagradable, es completamente miscible con el agua. La piridina y sus más cercanos homólogos están contenidos en el alquitrán de hulla, el que sirve de fuente industrial de éstos. También pueden ser obtenidos sintéticamente.

La estructura de la piridina de la forma más evidente se deduce de la síntesis, en la cual sirven de sustancias iniciales el acetileno y el ácido cianhídrico:



Según A. E. Chichibabin, los homólogos de la piridina pueden obtenerse por la condensación de los aldehídos con el amoníaco (síntesis tiene valor industrial). Así, del acetaldehído se obtuvo la α-metilpiridina:

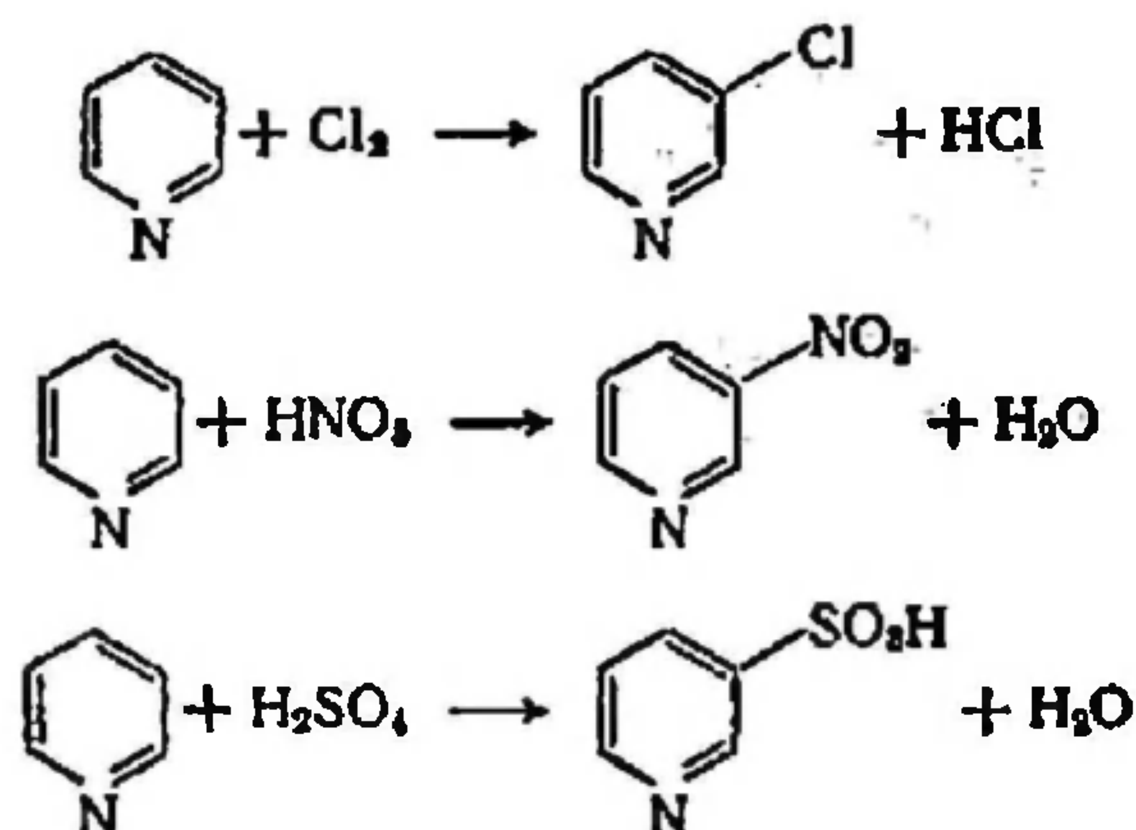


α-metilpiridina (α-picolina)

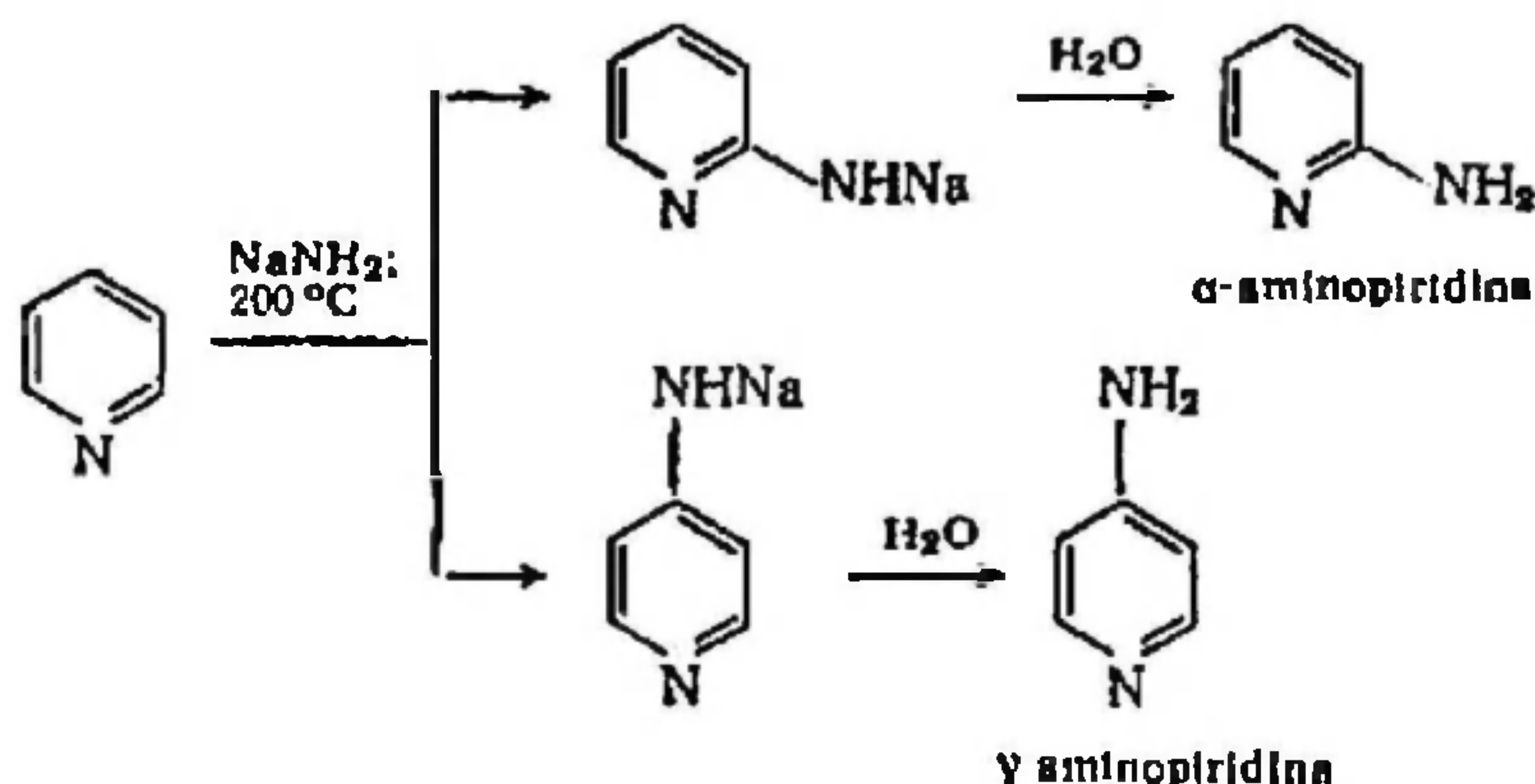
Al igual que las aminas, la piridina posee propiedades *de base*, lo que está unido a la existencia de la pareja electrónica libre que se encuentra en el átomo de nitrógeno. Ya que, sin embargo, la pareja de electrones libre del nitrógeno piridínico está conjugada con el sistema π-electrónico del núcleo de la piridina, "está metido en el núcleo", la piridina es una base más débil que las aminas alifáticas.

Propiedades químicas. Debido a la presencia del sexteto aromático, las propiedades del núcleo piridínico son bastante parecidas a las del benceno. A la piridina, como al benceno, le son características las reacciones de *sustitución electrofílica*. La piridina se somete a la halogenación, nitración y sulfonación. En

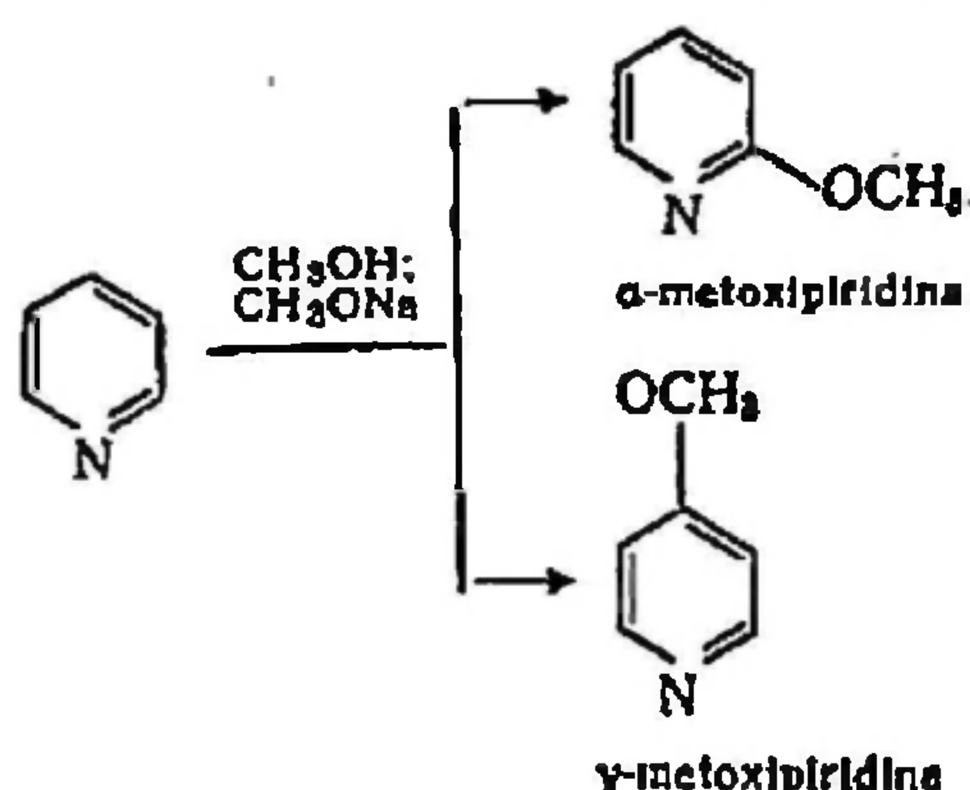
estos casos, el átomo de nitrógeno del núcleo piridínico juega el papel de sustituyente de segundo género, que dirige a los grupos que entran a la posición *meta* y dificulta (en comparación con el benceno) las reacciones de sustitución electrofílica:



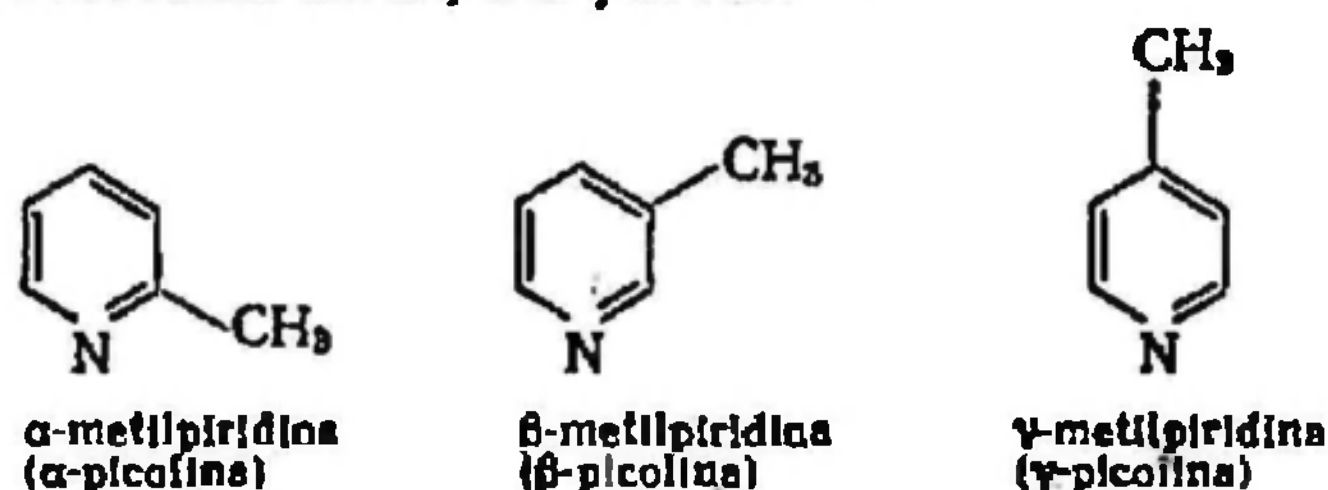
Esta influencia del átomo de nitrógeno sobre las propiedades del núcleo piridínico se explica por que el nitrógeno, siendo un elemento más electronegativo que el carbono, atrae sobre sí la densidad electrónica del núcleo. Como siempre, en la manifestación del efecto mesómero en los sistemas aromáticos, la influencia se transmite principalmente a las posiciones *orto* y *para*, o sea, hacia los átomos 2, 4, 6; ellos se hallan *carentes* de electrones (al igual que las posiciones *orto* y *para* en el nitrobenceno). Los átomos 3, 5 tienen la densidad electrónica algo mayor, por eso, hacia ellos se dirigen las reacciones de sustitución electrofílica. Al mismo tiempo, ya que los átomos 2, 4, 6 (posiciones α y γ) están carentes de electrones, y en ellos aparece la capacidad de entrar en reacciones de *sustitución nucleofílica*. Una de estas conversiones es la aminación directa de la piridina (*reacción de Chichibabin*), que se verifica con la ayuda de amida de sodio o de potasio, al calentarla en un disolvente hidrocarbúrico inerte (keroseno, xileno):



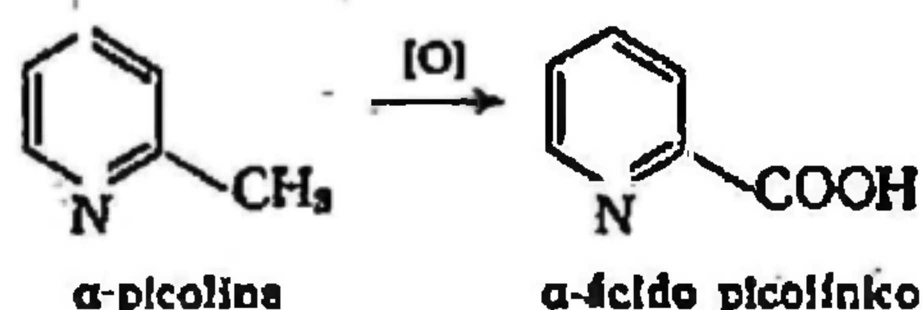
Una análoga reacción de sustitución nucleofílica se realiza también al actuar el metilato de sodio sobre la piridina:



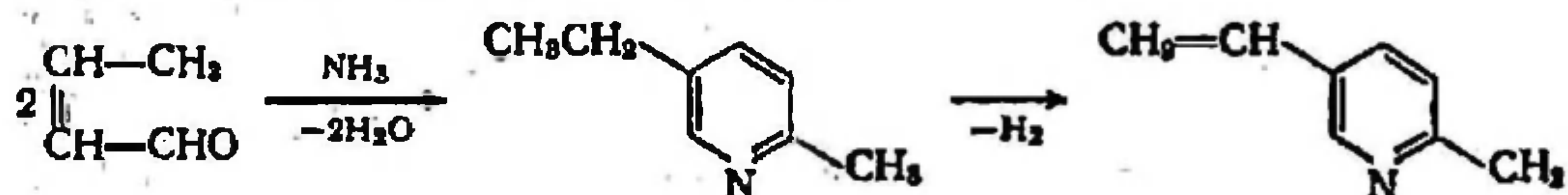
Los homólogos de la piridina monosustituidos pueden existir en forma de tres isómeros, que son análogos a los isómeros *orto*, *meta* y *para*, en la serie del benceno. A este tipo pertenenecen las piridinas monosustituidas; las *picolinas:*



Al actuar los *oxidantes*, los homólogos de la piridina se comportan como hidrocarburos de la serie del benceno: se afecta sólo la cadena lateral del compuesto, transformándose en el grupo carboxilo (el oxidante es la mezcla crómica):



De los homólogos de la piridina ha alcanzado gran importancia la 2-metil-5-vinilpiridina que se obtiene del amoníaco y del aldehído acético (se efectúa la condensación del aldehído acético en el crotónico y luego, después de la interacción con el amoníaco, se efectúa la deshidrogenación):

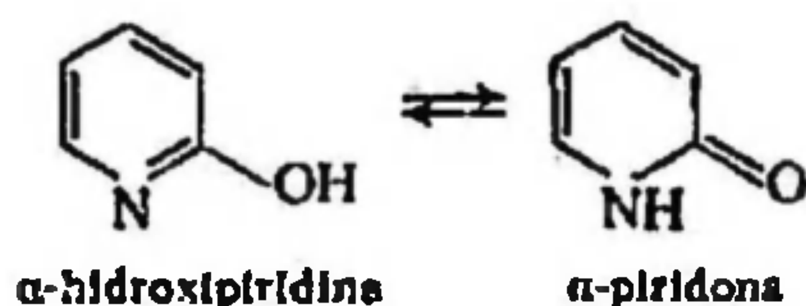


En el núcleo de la piridina pueden introducirse diferentes sustituyentes: los halógenos, grupos hidroxilo, nitro, sulfo y amino.

Entonces, las propiedades de los compuestos correspondientes dependen mucho de la posición del sustituyente en el núcleo piridínico. Como regla, las piridinas β- sustituidas son las más parecidas a los compuestos aromáticos correspondientes. Así, por ejemplo, en la β-*cloropiridina* el átomo de halógeno se caracteriza por reactividad pequeña, lo que se observa también en el clorobenceno.

Los derivados α y γ de la piridina se caracterizan por otras propiedades. En las α- y γ-cloropiridinas, el átomo de halógeno es más movible, como se lo observa en los *o*- y *p*-nitroclorobencenos. Esto será comprensible, si recordamos, que el efecto mesómero transmite la influencia del sustituyente en las posiciones *orto* y *para* del núcleo aromático. En la piridina esto corresponde a las posiciones α y γ, ellas se encuentran bajo la influencia del nitrógeno que se halla en el ciclo, y que se comporta como un sustituyente de segundo género.

Las α- y γ-aminopiridinas o las hidroxipiridinas poseen propiedades singulares. Estas se comportan como sustancias tautómeras, por ejemplo:



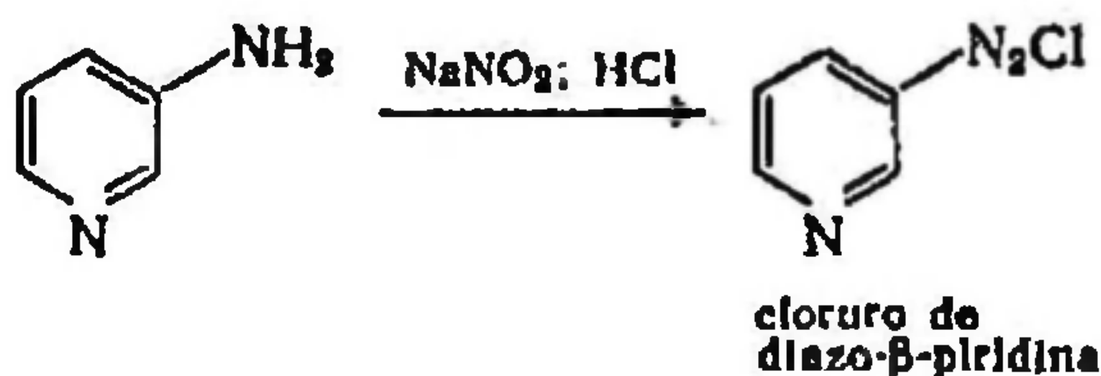
α-hidroxipiridina α-piridona

Esto se demuestra por el hecho de que en las transformaciones químicas se obtienen tanto derivados de la hidroxipiridina, como de piridina:



N-metilpiridona 2 2-hidroxipiridina 2-metoxipiridina

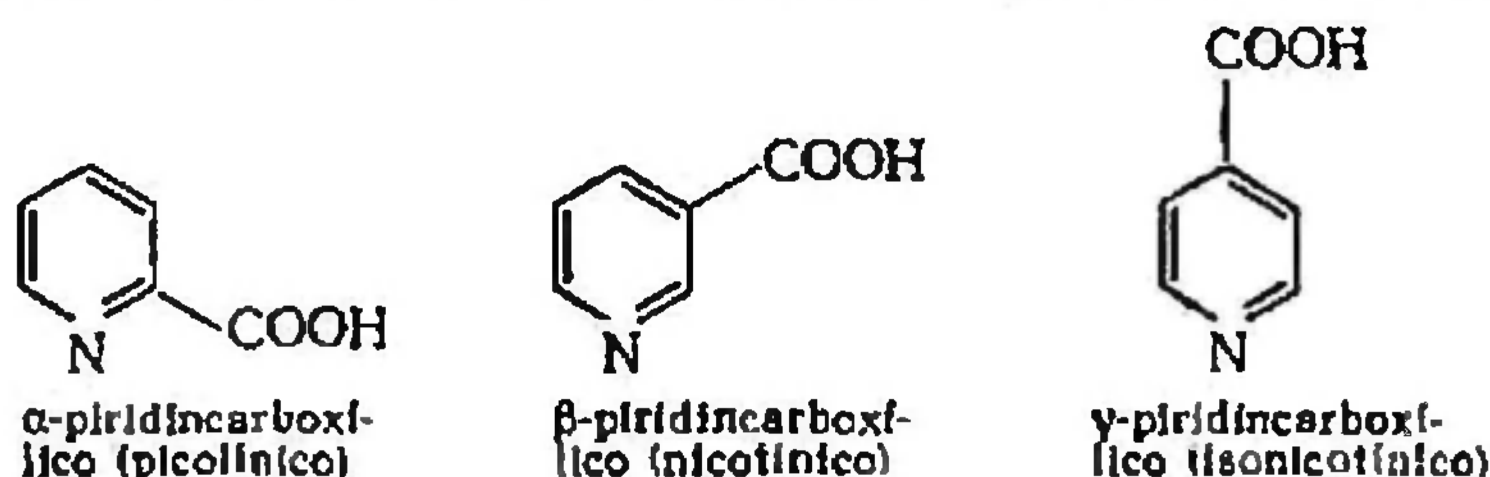
Analógicamente se comporta la γ-hidroxipiridina, como también las α- y γ-aminopiridinas. La diferencia entre las α- y γ-aminopiridinas y las aminas aromáticas comunes se manifiesta en su incapacidad de transformarse en diazocompuestos. La β-aminopiridina se somete a la diazotación de manera corriente:



cloruro de diazo-β-piridina

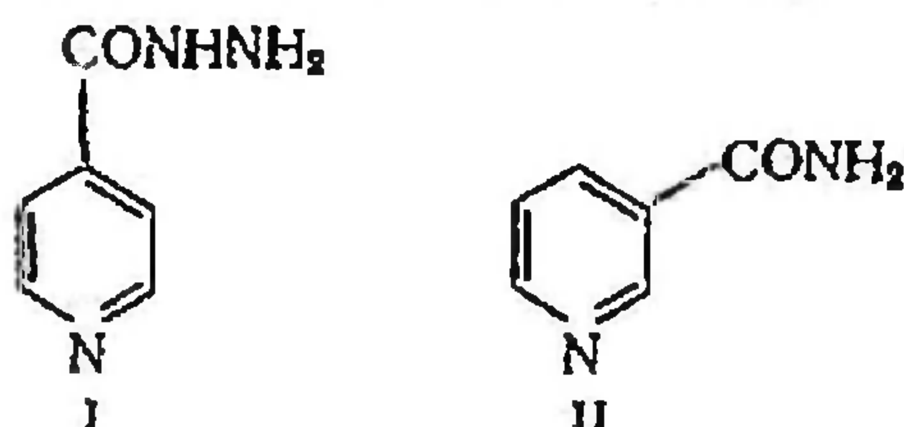
El diazocompuesto obtenido entra en las reacciones comunes a los diazocompuestos aromáticos, con pérdida del nitrógeno, y también en las reacciones de copulación azoica.

Han sido bien estudiados los *ácidos piridincarboxílicos*:

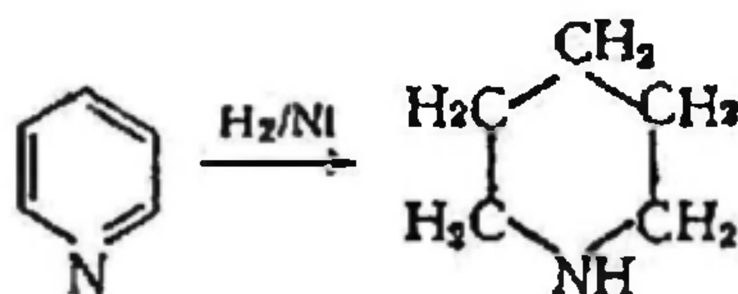


α-piridincarboxílico (picolínico) β-piridincarboxílico (nicotínico) γ-piridincarboxílico (isonicotínico)

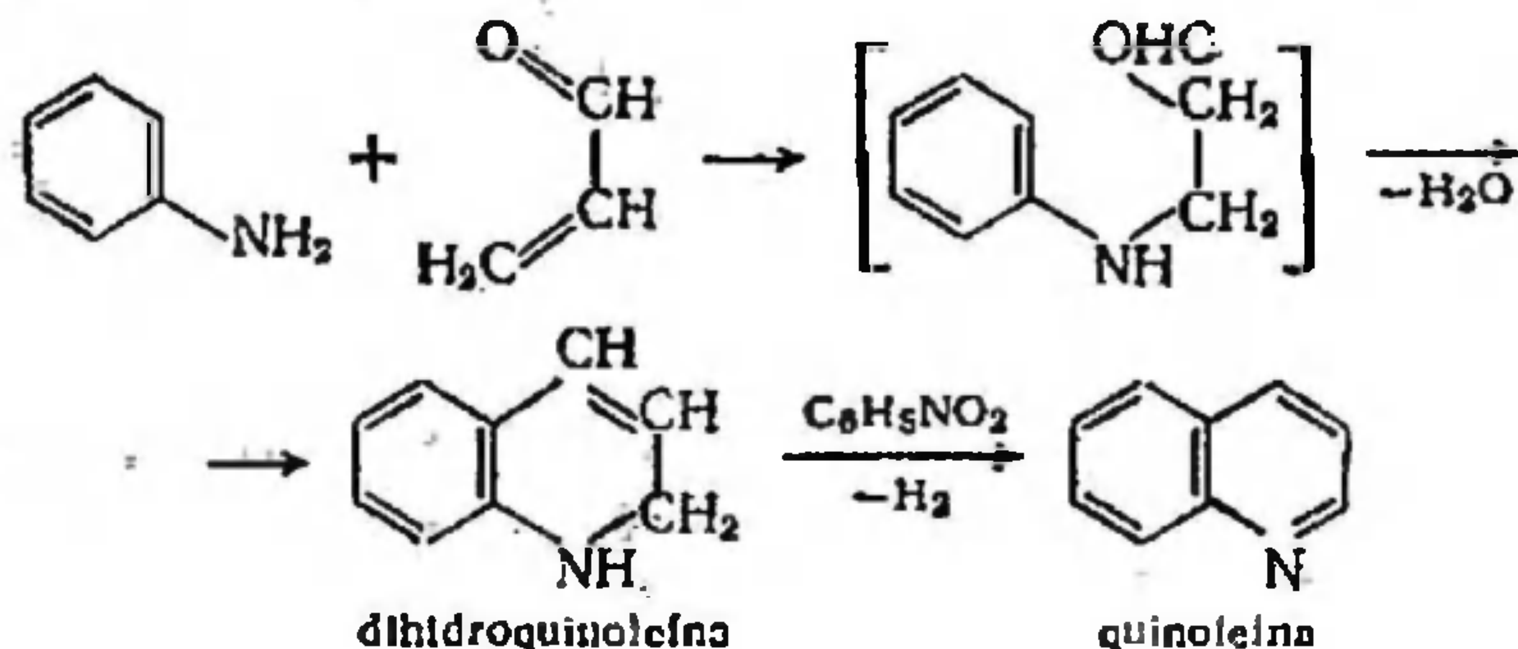
La hidracida del ácido isonicotínico I, llamado *isoniazida*, se emplea como un medicamento para curar la tuberculosis. La amida del ácido nicotínico II (factor P-P) es una sustancia cuya insuficiencia provoca una enfermedad, pelagra



En la hidrogenación catalítica, la piridina se convierte en *piperidina*, que tiene la estructura y las propiedades de amina secundaria:

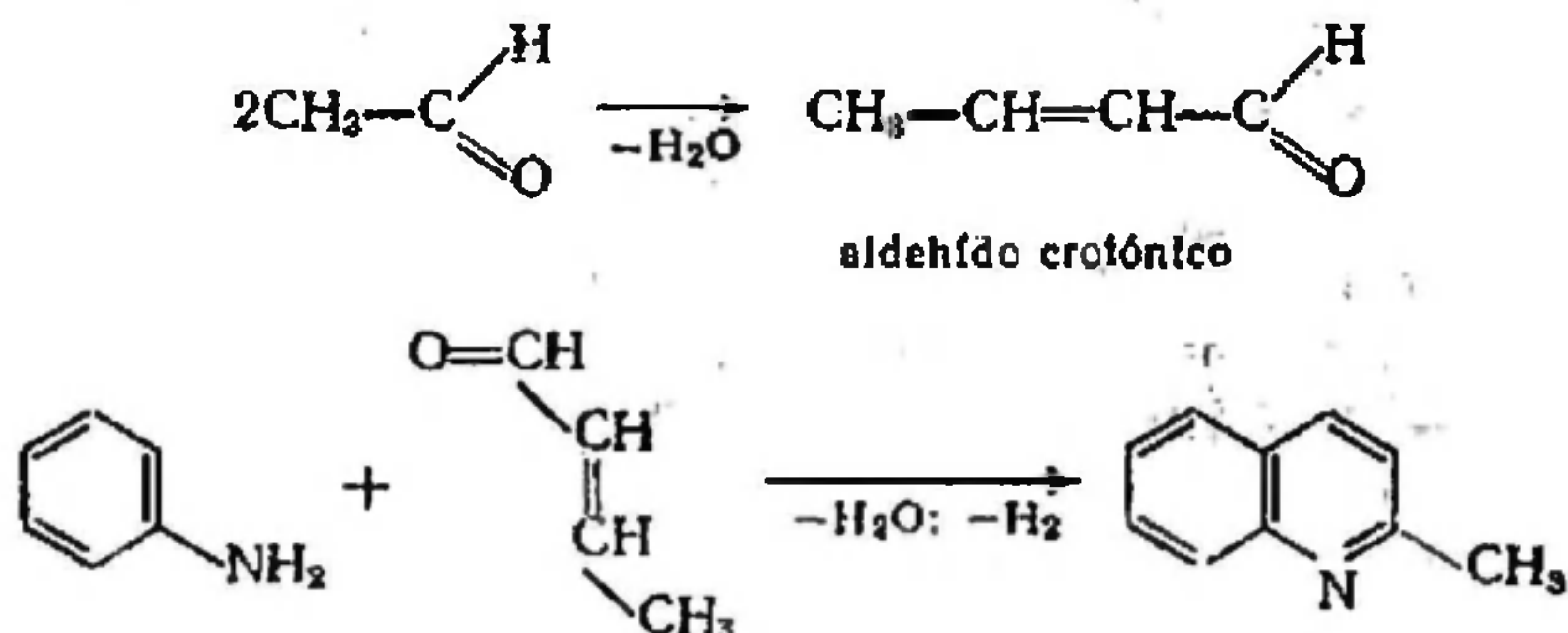


§ 165. Quinoleína y sus derivados. La quinoleína es sustancia heterocíclica análoga al naftaleno. Está contenida en el alquitrán de hulla. Puede ser obtenido también por la *síntesis de Skraup*, que consiste en calentar una mezcla de anilina, nitrobenceno, glicerina y ácido sulfúrico. Bajo la acción del ácido sulfúrico ocurre la deshidratación de la glicerina con la formación de la acroleína (véase § 86). La acroleína se adiciona a la anilina, luego se verifica la condensación del aldehído que se forma, además se desprende agua y se forma la dihidroquinoleína, que se transforma por acción del nitrobenceno (juega el papel de oxidante) en quinoleína:

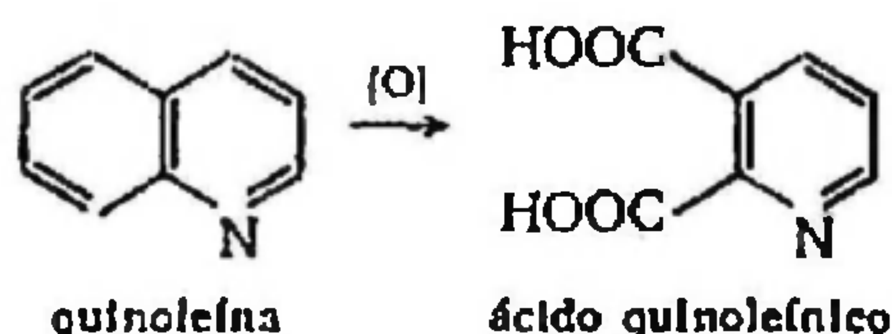


dihidroquinoleína quinoleína

Los homólogos de la quinoleína pueden ser obtenidos por la *síntesis de Deebner—Miller*, que se diferencia de la síntesis de Skraup en que el aldehído α-, β-insaturado se obtiene en el transcurso de la reacción mediante la condensación crotónica. Así, por ejemplo, de la anilina y el acetaldehído se obtiene la *α-metilquinoleína* (*quinaldina*):

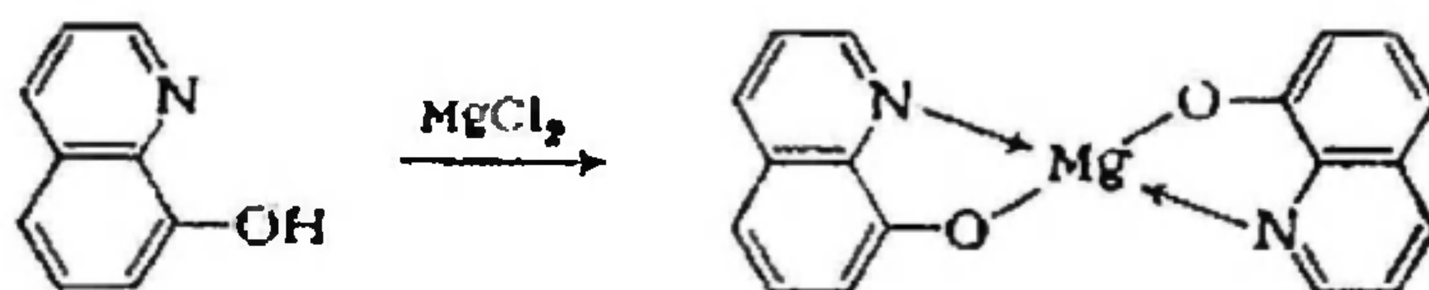


La quinoleína es un líquido poco soluble en el agua con olor desagradable. Por las propiedades químicas la quinoleína recuerda la piridina: también es una base, entra en las mismas reacciones que la piridina. Sin embargo, la *sustitución electrofílica* se dirige en la quinoleína preferentemente al *núcleo bencénico*, lo que con evidencia demuestra una menor reactividad del núcleo piridínico en comparación con el bencénico. Esto se manifiesta también en la oxidación de la quinoleína, en el proceso de la cual se destruye el núcleo bencénico:



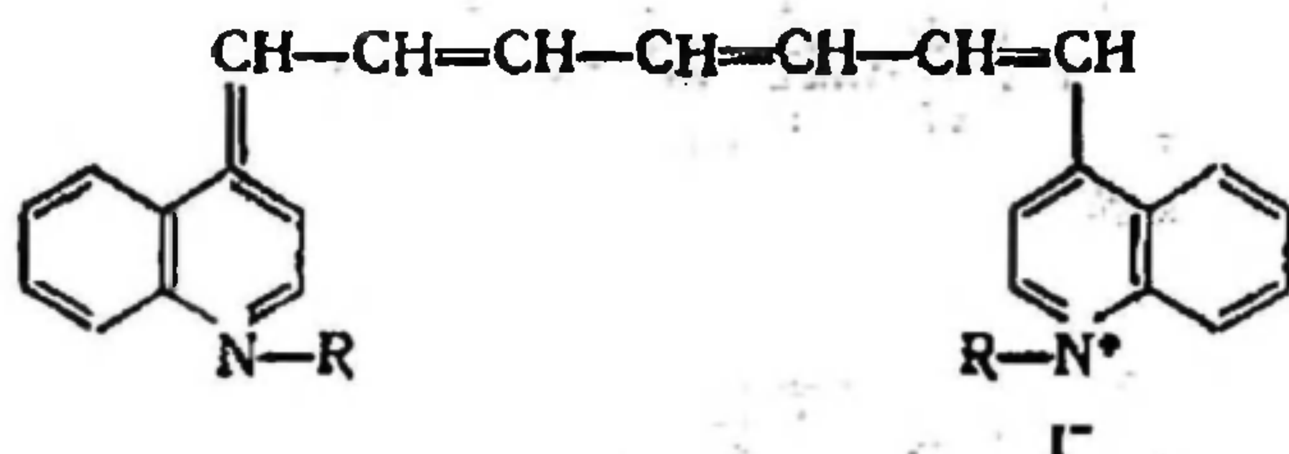
En las reacciones de sustitución nucleofílica, el sustituyente entra en el anillo piridínico.

La 8-*Hidroxiquinoleína* (sustancia cristalina, punto de fusión, 75 °C) se emplea como reactivo para los iones de muchos metales, con los cuales él forma quelatos:



Los derivados de la quinoleína son *colorantes de cianina* que se emplean en calidad de *sensibilizadores* que son sustancias que les de a los materiales fotográficos la sensibilidad a las irradia-

ciones de ondas largas (partes amarilla, roja e infrarroja del espectro). Un representante de este tipo de colorantes es la *xenocianina*:

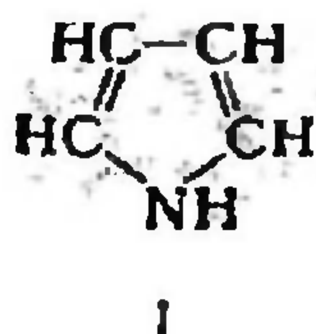


En la hidrogenación, la quinoleína, al igual que la piridina, se convierte en los compuestos saturados correspondientes, que por las propiedades químicas no se diferencian de las aminas alifáticas comunes:

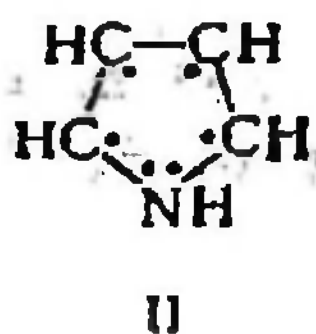


COMPUESTOS HETEROCICLICOS DE ANILLO PENTAGONAL CON UN HETEROATOMO

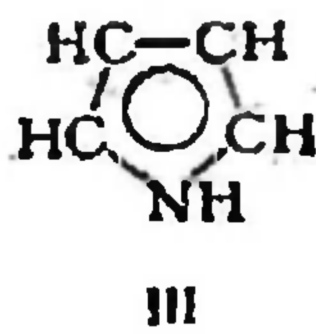
§ 166. Estructura y propiedades generales. Los más simples compuestos heterocíclicos de anillo pentagonal son el pirrol, furano y tiofeno. Todos ellos manifiestan *propiedades aromáticas.* La causa de la aromaticidad es la misma que en el benceno, o sea, la presencia de un sexteto de electrones movibles, pero el carácter de la formación de este sexteto es otro. Cada átomo de carbono introduce en el sexteto un electrón, y dos electrones más, la pareja electrónica libre del heteroátomo. De ésta manera, por ejemplo, la estructura del pirrol I puede expresarse esquemáticamente con las fórmulas II—III:



I



II



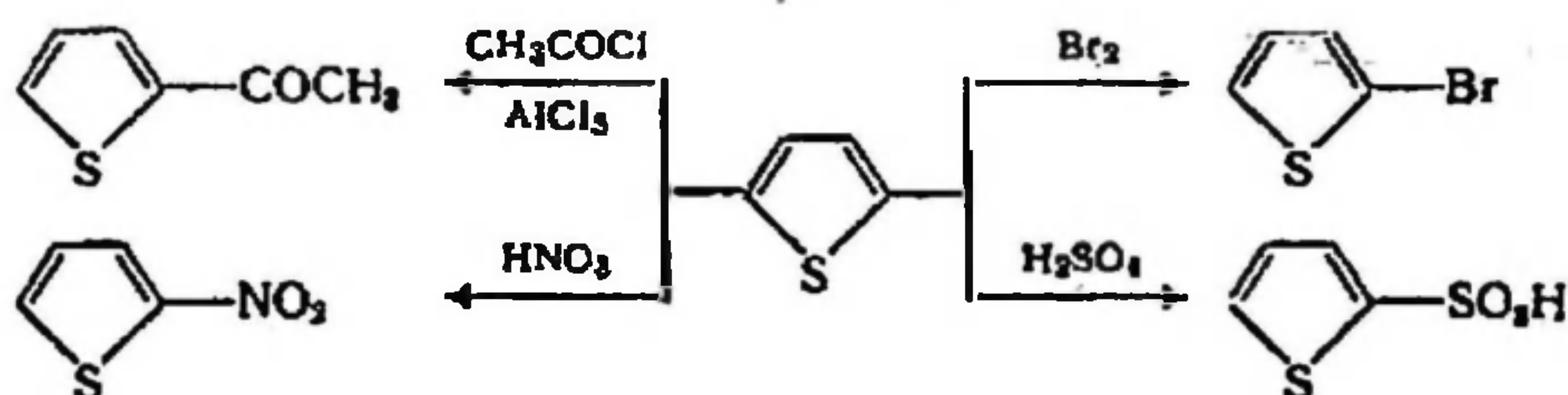
III

La pareja electrónica del nitrógeno pirrólico ya no tiene propiedades de la pareja electrónica libre, que condiciona la basicidad de las aminas y de la piridina, sino que participa en la formación del sexteto electrónico. Por eso el nitrógeno del pirrol está casi privado de las propiedades básicas.

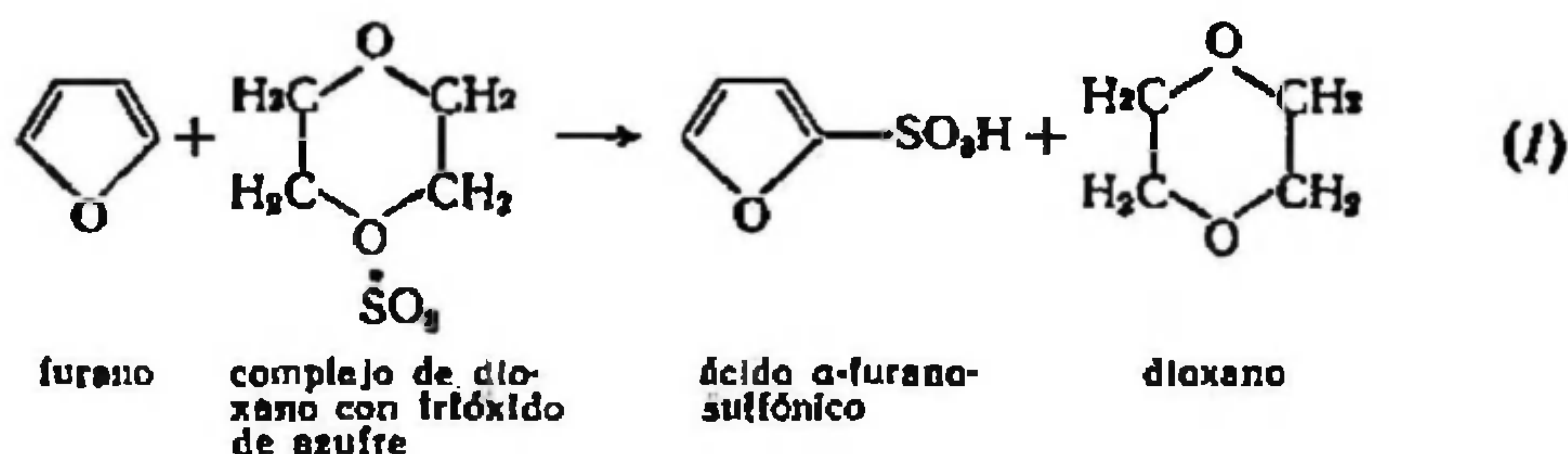
Con todo, al actuar ácidos minerales fuertes, la pareja electrónica del nitrógeno se "extrae" del sexteto, y el pirrol, perdiendo

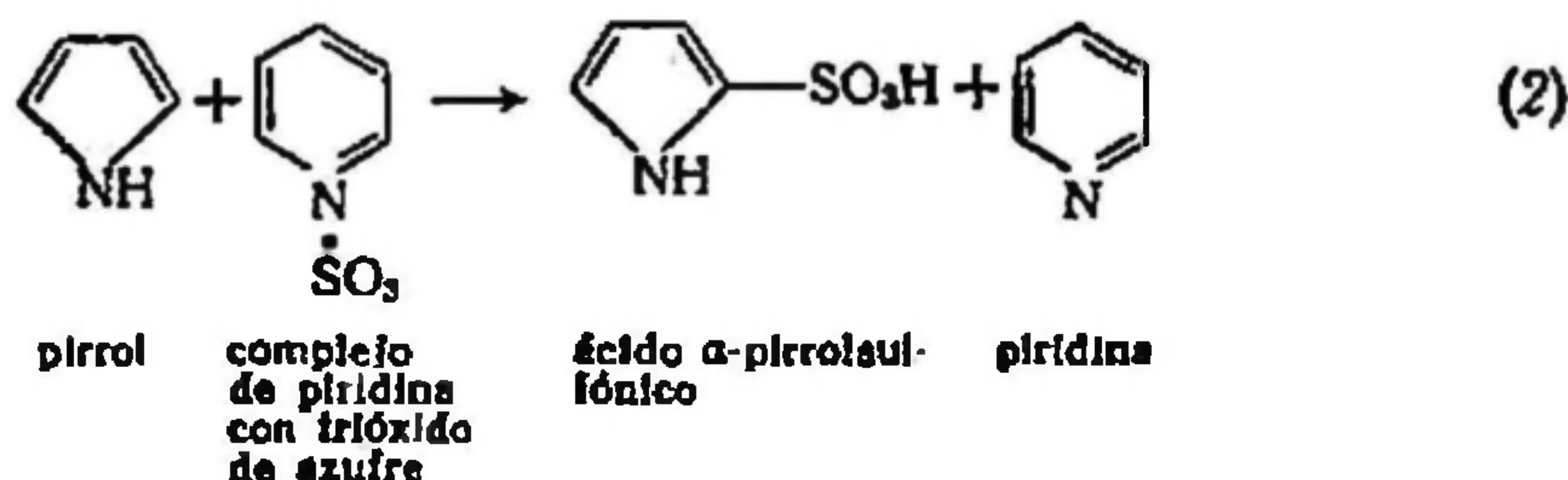
la aromaticidad, se convierte en un compuesto no saturado inestable, que se polimeriza en seguida. Así se explica la resinificación del pirrol al tratarlo con los ácidos minerales fuertes. De manera similar se comporta el furano. El tiofeno no se destruye con los ácidos.

Las propiedades aromáticas de los anillos pentagonales se manifiestan en las reacciones de sustitución electrofílica: halogenación, nitración, sulfonación, alquilación y acilación por Friedel—Crafts. Estas reacciones se realizan con mayor facilidad para el tiofeno, puesto que, él se destruye bajo la acción de los ácidos:



El caso del furano y del pirrol es más complicado, ya que ellos se destruyen bajo la acción de los ácidos. Por este motivo, por ejemplo, en la sulfonación como reactivo se emplea (A. P. Teréntiev) el anhídrido sulfúrico en forma del compuesto complejo con el dioxano (reacción *1*) o con la piridina (reacción *2*):

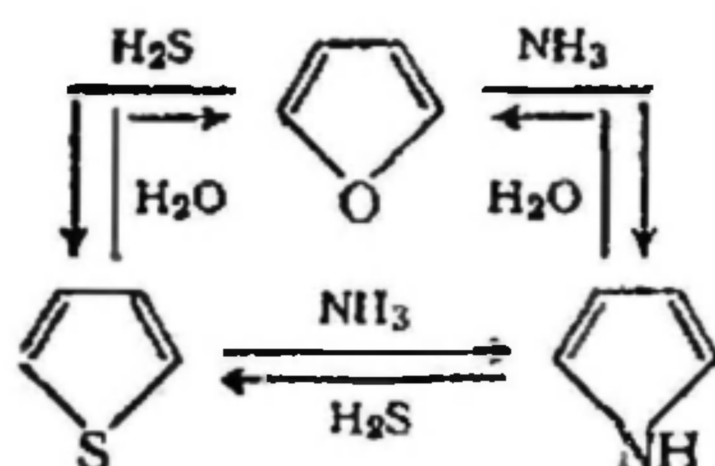




Como se ve en los ejemplos mostrados, los sustituyentes entran preferentemente en la posición α de los heterociclos pentagonales.

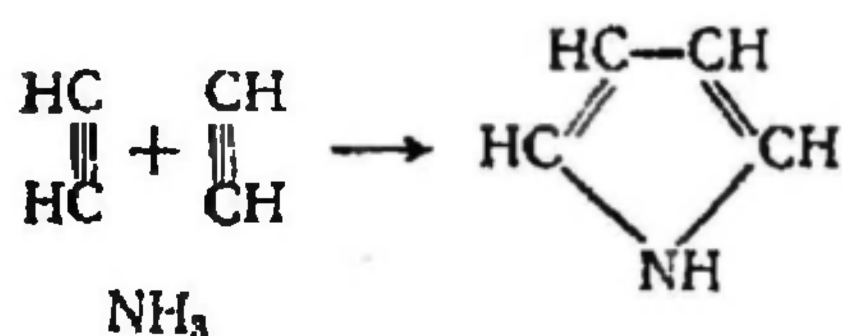
La afinidad de los heterociclos pentagonales del pirrol, furano y tiofeno halla su expresión en las transformaciones mutuas sobre

un catalizador de Al_2O_3 a 400—450 °C, correspondientemente en las corrientes de H_2S, NH_3 y H_2O (*reacción de Yu. K. Yúriev*):

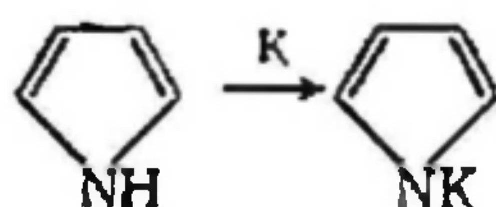


§ 167. Pirrol y sus derivados.

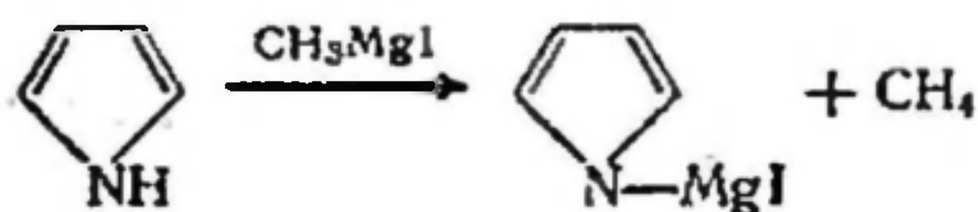
El pirrol se obtiene del furano por la reacción de Yúriev o mediante la condensación del acetileno con el amoníaco por el esquema:



En un líquido incoloro, movible, con punto de ebullición de 130 °C. En el aire se oxida rápidamente y oscurece. Para detectar el pirrol, a menudo se utiliza su poder de colorear de color rojo una astilla mojada en ácido clorhídrico. Además de las propiedades generales ya señaladas, el pirrol revela propiedades de un ácido muy débil. Esto se pone de manifiesto en la capacidad del hidrógeno en el átomo de nitrógeno de sustituirse por un metal, por ejemplo, al actuar el potasio:

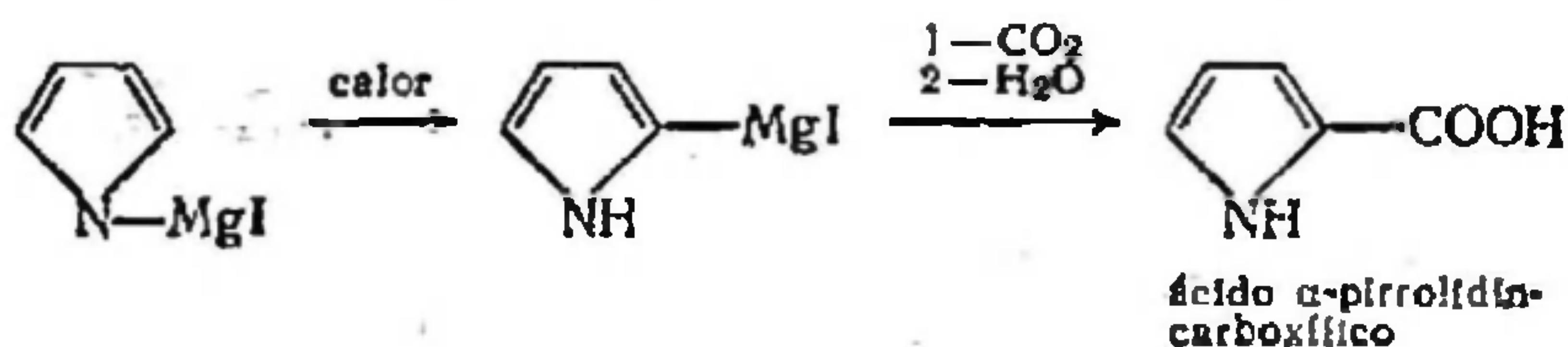


Una reacción análoga ocurre al actuar los compuestos organomagnésicos:

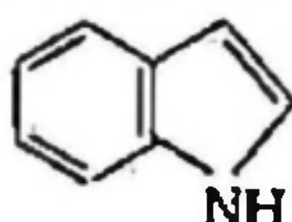


El yoduro de N-pirrilmagnesio obtenido en esta reacción al calentarlo se transforma en el compuesto C — magnésico, que entra en las reacciones de los compuestos organomagnésicos comunes.

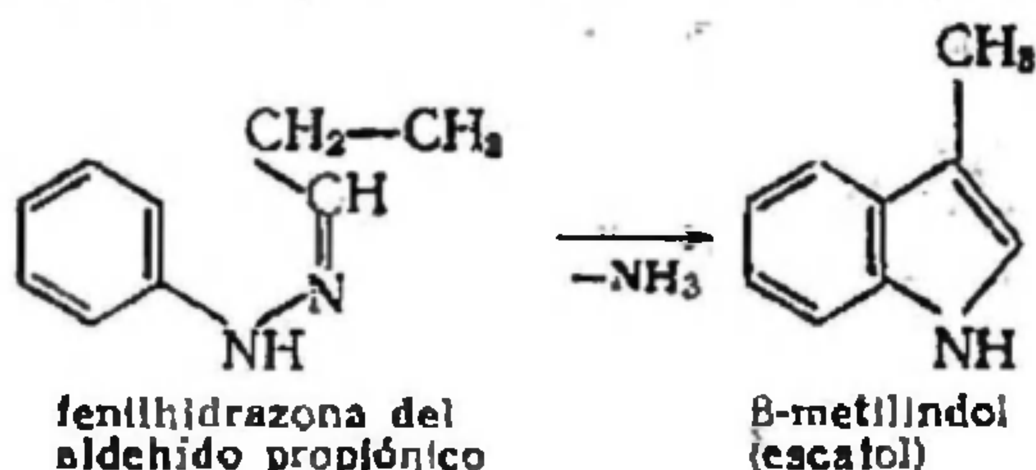
Con este método puede obtenerse el ácido α-pirrolcarboxílicoı



El *indol* es un sistema bicíclico condensado, que se compone de un núcleo bencénico y otro pirrólico:

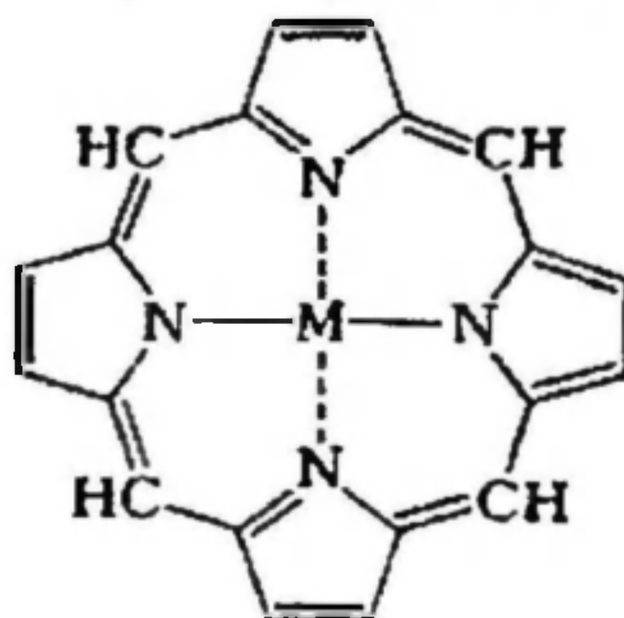


Existen muchos métodos para obtener los compuestos de la serie indólica. Uno de los más importantes es la *síntesis de E. Fischer*. Sirven de sustancias iniciales las fenilhidrazonas de los aldehídos y cetonas, que se calientan con $ZnCl_2$ o $CuCl_2$:



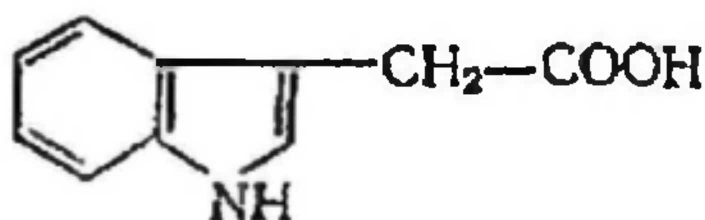
fenilhidrazona del aldehído propiónico — β-metilindol (escatol)

Los compuestos de la serie del pirrol e indol, a menudo se encuentran en la Naturaleza viva. Muchos preparados sintéticos de la serie del pirrol e indol poseen una alta actividad fisiológica, se emplean como medicamentos, sustancias para el crecimiento, etc. Así, los núcleos de pirrol entran en la composición de sustancias naturales importantes tales como la *clorofila* y la *hemoglobina*. Ambos compuestos se basan en la estructura de cuatro núcleos pirrólicos, cuyo esquema puede representarse así:



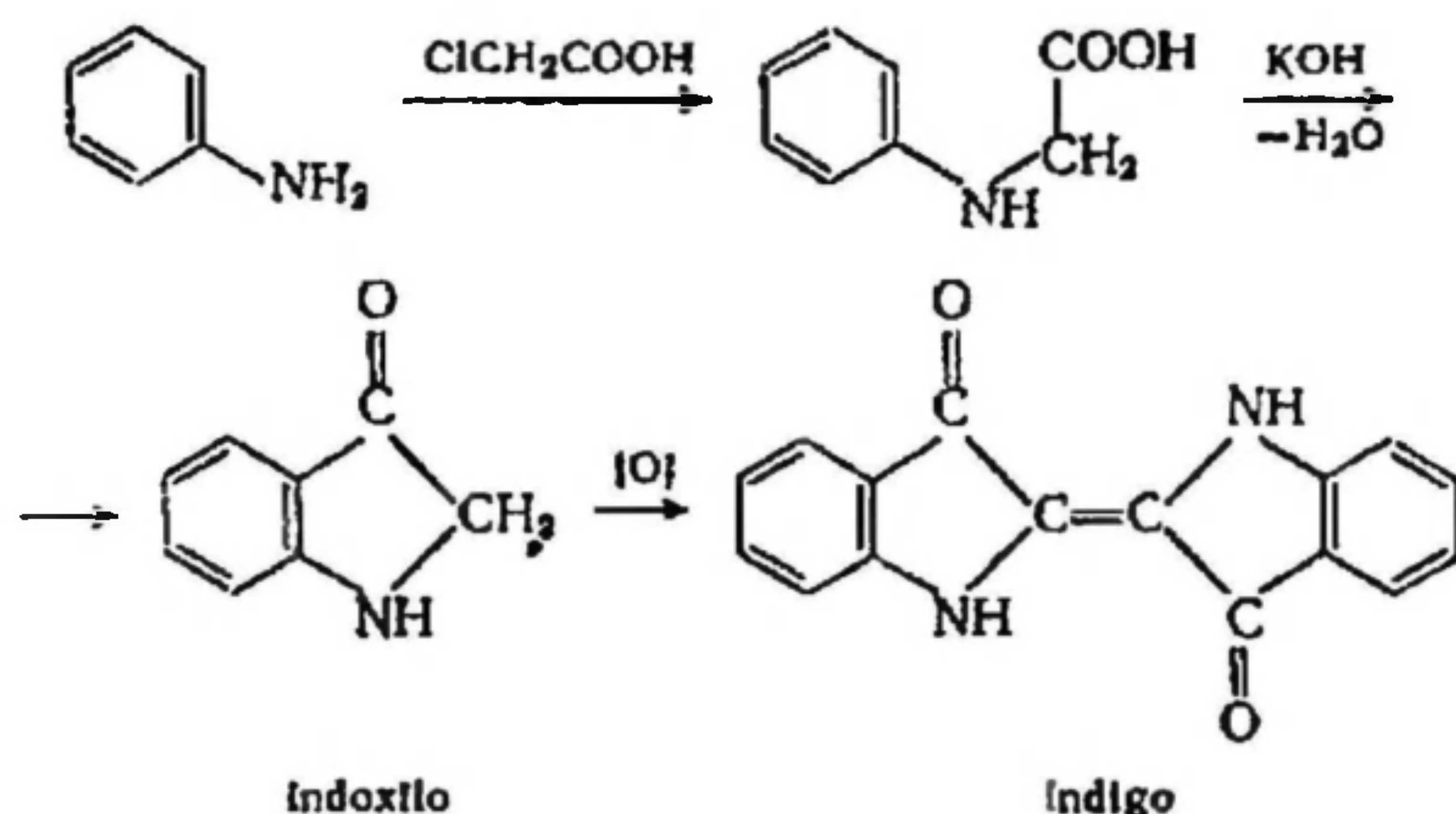
En el esquema no se indican las cadenas laterales que hay en las moléculas. En el centro se encuentra un metal que está enlazado con los átomos de nitrógeno pirrólicos: magnesio, en la clorofila; y hierro, en la hemoglobina. Toda la estructura está unida además con la parte proteínica, sin la cual ni la clorofila, ni la hemoglobina pueden realizar sus funciones bioquímicas.

Acido indolilacético (*heteroauxina*), posee el poder de acelerar el crecimiento de las plantas, hace posible los injertos. Tiene la siguiente estructura:

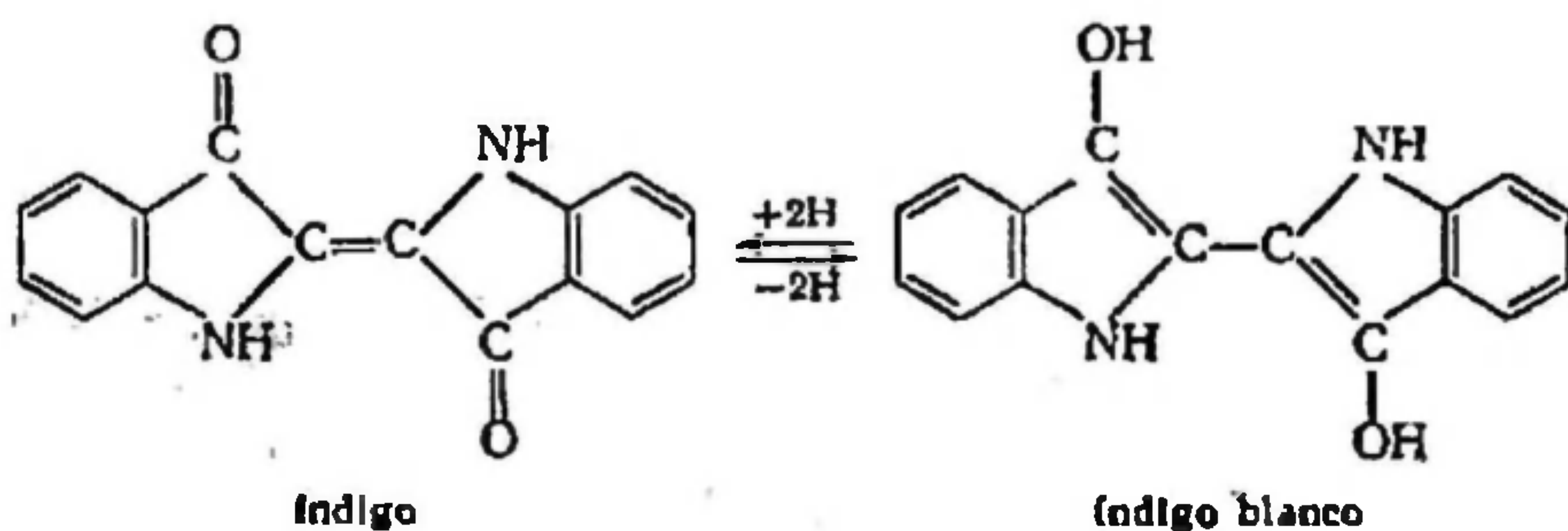


El *triptófano* es un derivado del indol y uno de los aminoácidos proteínicas más importantes (véase § 172).

El *colorante índigo* también es un derivado del índol. En el transcurso de muchos siglos éste se extraía de las plantas. En el siglo pasado, Baeyer, como resultado de largos años de investigación, logró determinar la fórmula del índigo, después de lo cual se dominó su síntesis industrial. Uno de los métodos de la síntesis esta basado en el empleo de la anilina y el ácido cloroacético:



A consecuencia de que el índigo es un colorante completamente insoluble en el agua, las telas no pueden ser teñidas directamente con él. Por eso, mediante la acción de reductores débiles en un medio alcalino el índigo se transforma en una solución de *índigo blanco* incoloro. Con esta solución se trata la tela, al pasar un tiempo, sobre la cual, se forma el índigo, como resultado de la oxidación con el oxigeno del aire:

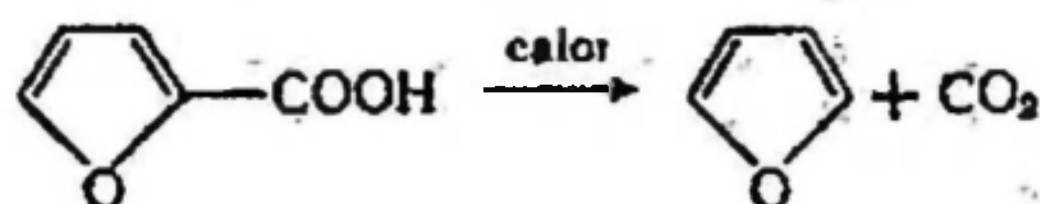


Este método recibe el nombre *de teñido en tina.*

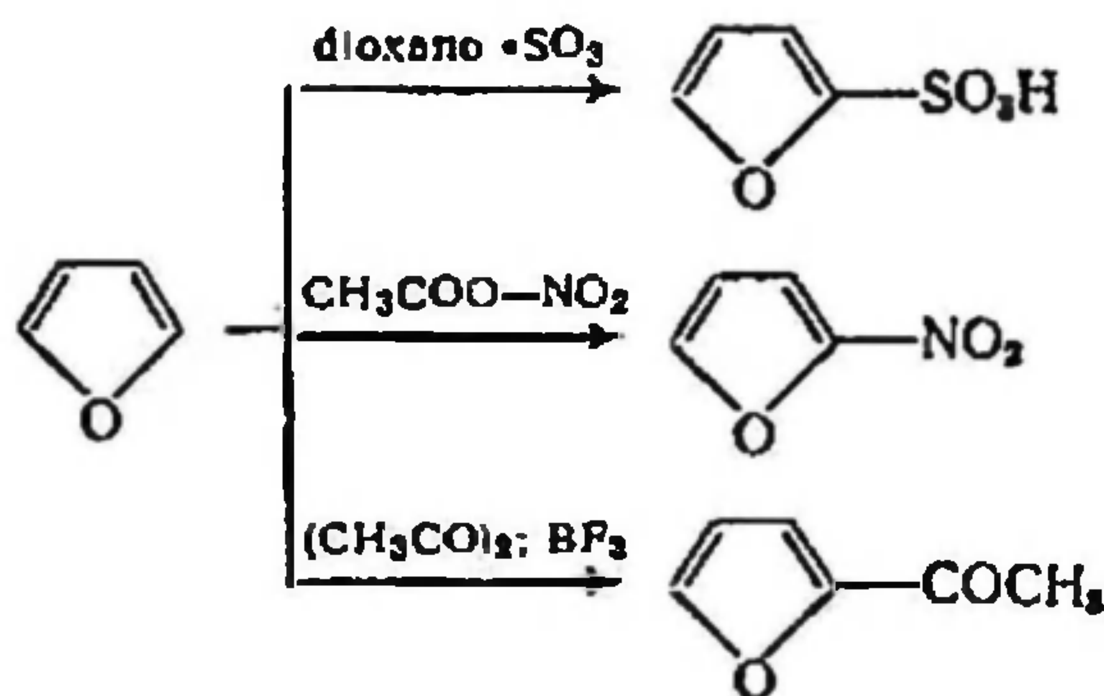
La producción del índigo fue uno de los primeros logros de la industria de la síntesis orgánica en el siglo pasado. El índigo sintético se produce actualmente, pero el colorante perdió su título de "rey de los tintes", ya que se han obtenido otros colorantes más duraderos y que dan bellas coloraciones.

En el teñido con los colorantes de tina modernos se utiliza el principio que se emplea al teñir con ayuda del índigo.

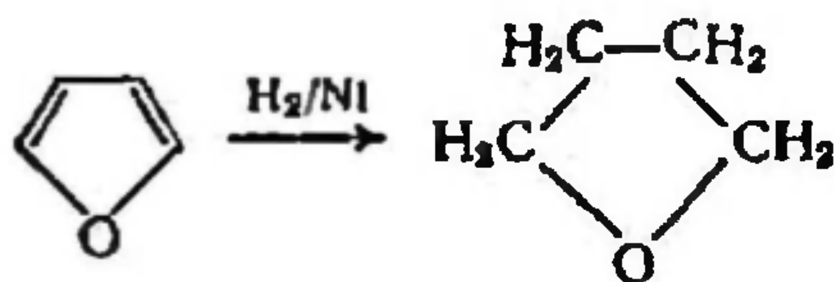
§ 168. Furano y sus derivados. El furano se obtiene por descarboxilación del ácido piromúcico:



Es un líquido incoloro, movible, que ebulle con facilidad (punto de ebullición, 31 °C), en el aire se oxida y oscurece. El furano fácilmente se destruye por los ácidos. Por eso las reacciones de sustitución electrofílica se realizan en la serie del furano de tal modo que el último se proteja de la acción destructora de los ácidos: en la sulfonación se emplea el complejo de dioxano con trióxido de azufre, en la nitración, el acetilnitrato; en la acilación se usa el catalizador trifluoruro de boro en lugar del cloruro de aluminio que es más activo:



Las reacciones de sustitución electrofílica transcurren en el núcleo del furano con mucha facilidad; por reactividad el furano puede compararse con el fenol. El ácido nítrico oxida el furano destruyendo el ciclo. En la hidrogenación catalítica se obtiene el tetrahidrofurano

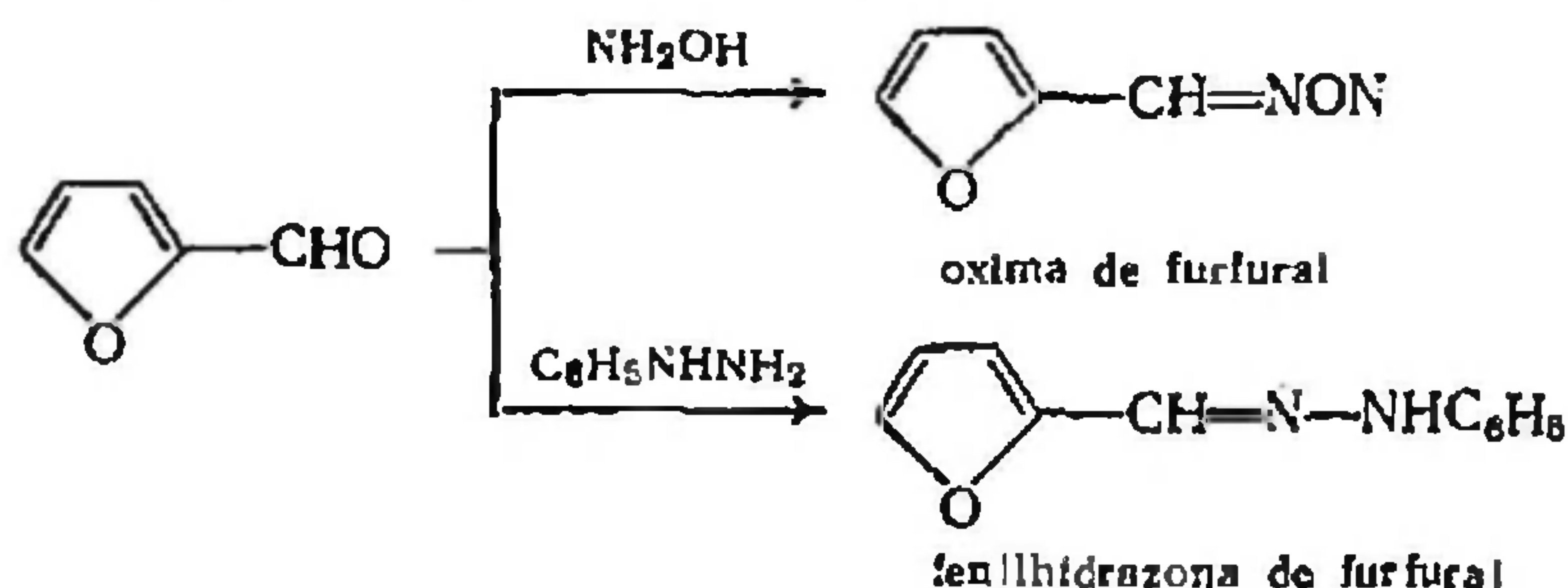


que por la estructura es un éter intramolecular de butandiol-1,4. Como todos los éteres, éste es un compuesto bastante inerte químicamente. Se utiliza como un buen disolvente.

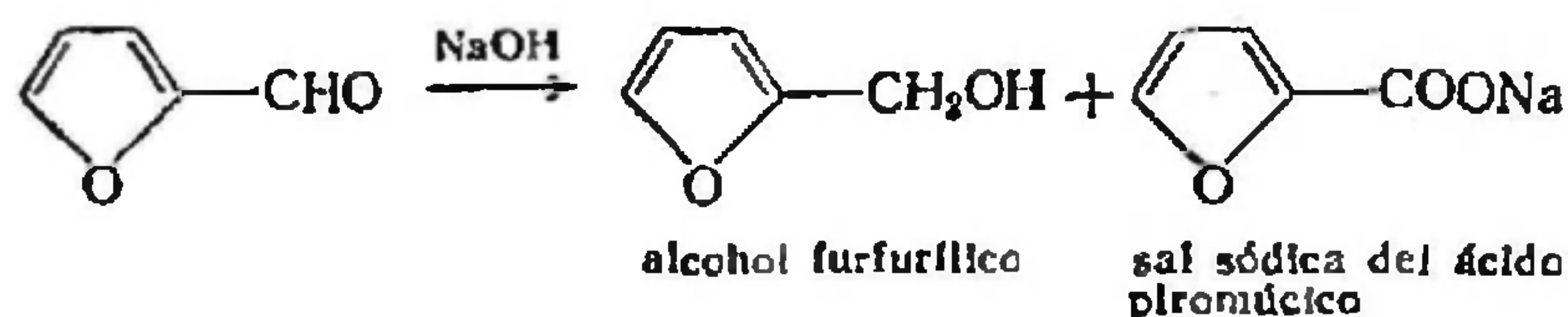
El compuesto más accesible de la serie del furano es el aldehído *furfural* que se forma al calentar la pentosa con ácidos diluidos (ver § 153). Una fuente de pentosa son los polisacáridos pentosanos, que se encuentran en grandes cantidades en diferentes productos de procedencia vegetal como en el salvado, la cáscara de semillas del girasol y en el marlo de maíz. Por la elaboración de éstos y otros residuos agrícolas en la industria se

obtienen grandes cantidades de furfural. Se emplea en la producción de materiales polímeros, como disolvente en algunos procesos de la elaboración del petróleo, y también como sustancia inicial para la síntesis de otros compuestos de la serie del furano.

El furfural, es un líquido incoloro, con punto de ebullición de 161 °C. El olor de pan está condicionado por huellas de furfural, que al cocerse se forma de las pentosas que contiene la harina. En el aire el furfural se oxida fácilmente, transformándose primeramente en un líquido pardo y luego en una resina negra. El tiene todas las propiedades de un aldehído: pueden obtenerse su oxima, fenilhidrazona y otros derivados:

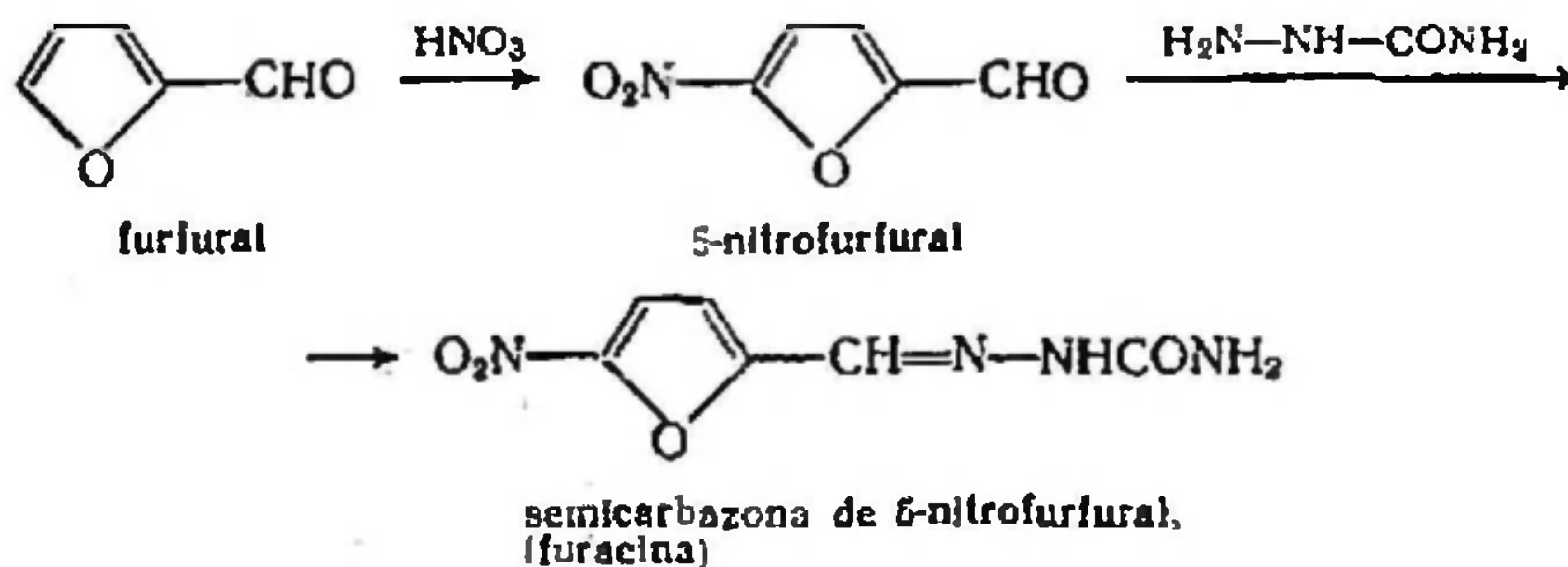


Este puede ser introducido en la reacción de Cannizzaro



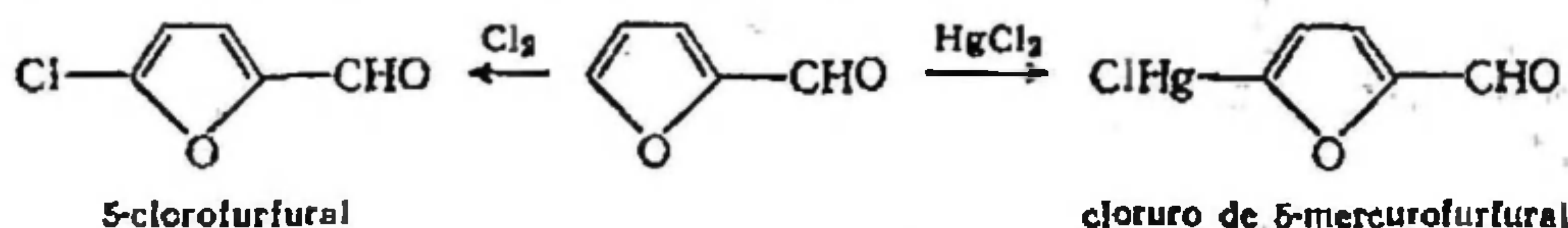
En la reducción del furfural se forma el alcohol furfurílico y en la oxidación de éste, el ácido piromúcico.

Las propiedades aromáticas del núcleo de furano en el furfural se manifiestan en la capacidad de éste, de entrar en reacciones de sustitución electrofílica. Así, por la nitración del furfural fue obtenido el 5-nitrofurfural y posteriormente su semicarbazona:



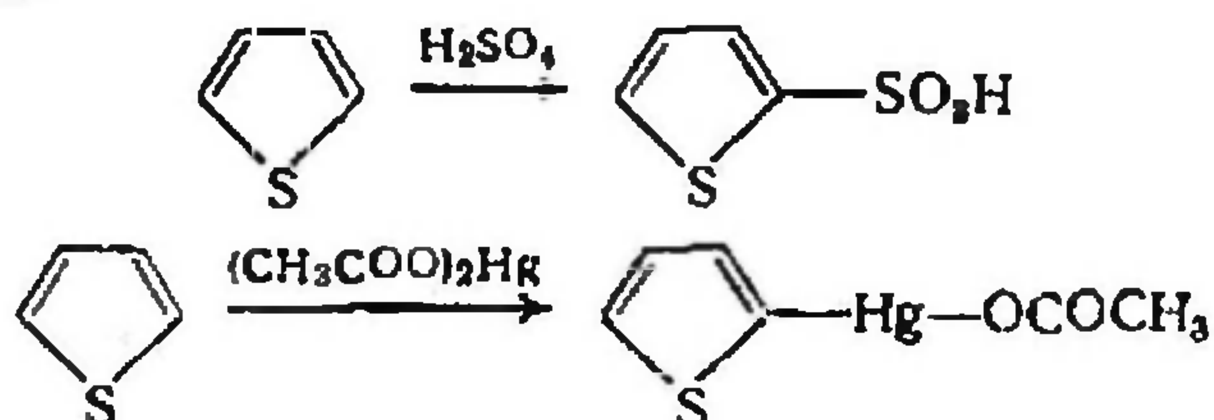
La nitrofurazona, semicarbazona de 5-nitrofurfural, llamada *furacina* (cristales amarillas, punto de fusión, 227—232 °C) se emplea como medio desinfectante de uso externo y se toma como medicamento para curar la disentería.

Otros ejemplos de reacciones de sustitución electrofílica con la cloración y mercuración del furfural:



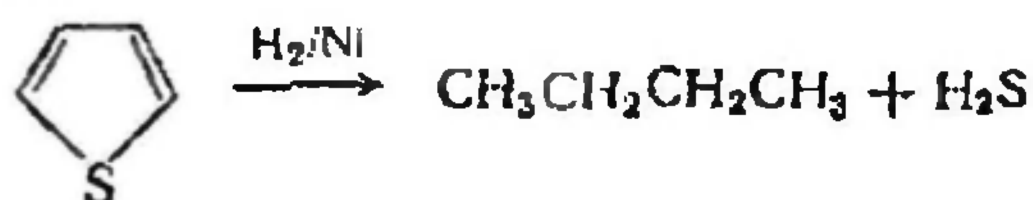
§ 169. Tiofeno y sus derivados. El tiofeno es el más resistente de los heterociclos pentagonales estudiados. Este es estable en el aire, no se destruye con los ácidos. Es un compuesto aromático típico: puede clorarse, nitrarse y obtenerse cetonas por la reacción del Friedel—Crafts.

El tiofeno tiene una temperatura de ebullición muy cercana a la del benceno (84 y 80 °C, correspondientemente), por lo tanto estas sustancias son difíciles de separar una de otra mediante la destilación. Es posible purificar el benceno del tiofeno sólo por un método químico, aprovechando el hecho de que el tiofeno entra en las reacciones de sulfonación y mercuración con más facilidad que el benceno:



La historia del descubrimiento del tiofeno es interesante. El conocido químico alemán V. Meyer demostraba en una lección una reacción coloreada que se consideraba característica para el benceno. Una vez esta reacción no se produjo. Investigando las causas del fracaso del experimento, Meyer determinó, que sólo el benceno extraído del alquitrán de hulla daba reacción coloreada, y que el benceno obtenido por descarboxilación del ácido benzoico no daba este tipo de reacción. Basándose en esto, Meyer llegó a la conclusión, que el benceno de alquitrán de hulla contiene alguna impureza, que da la coloración. Posteriormente a Meyer realmente le fue posible separar la sustancia que contenía azufre y la que él denominó tiofeno.

Los compuestos de la serie del tiofeno están contenidos en grandes cantidades en algunos petróleos. La presencia de compuestos sulfurosos en el petróleo no es deseable, si éstos no se separan en la refinación, entonces en la combustión del corburante se formará el gas sulfuroso que provoca una fuerte corrosión. Por eso el petróleo se somete a la *desulfuración*. Uno de los métodos está basado en los trabajos de N. D. Zelinski; y reside en la hidrogenación catalítica (250 °C, 50 kgf/cm²) de los compuestos tiofénicos con desprendimiento del azufre en forma de sulfuro de carbono:

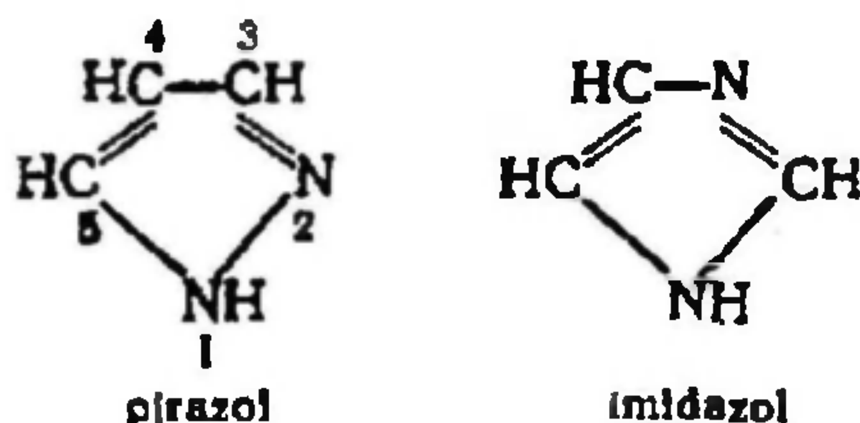


El contenido de compuestos sulfurosos en el petróleo puede alcanzar hasta varias decenas de por ciento, por eso, un gran interés representaría el no destruirlos, sino utilizarlos en forma provechosa. Unos métodos de este tipo se elaboran con intensidad.

HETEROCICLOS COMPLEJOS Y LOS ALCALOIDES

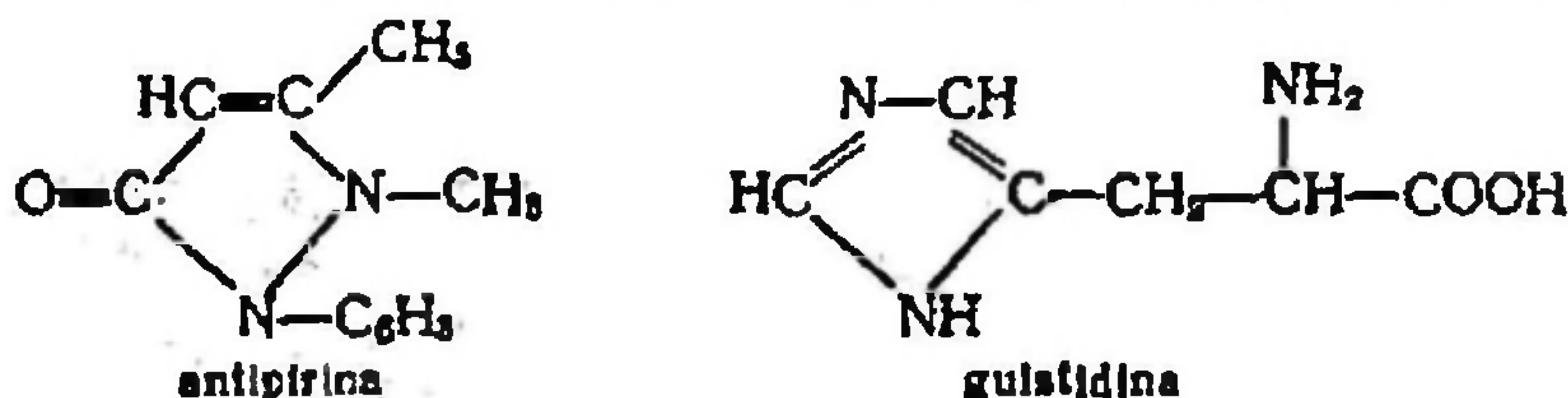
§ 170. Heterociclos con varios heteroátomos. Entre los heterociclos con varios heteroátomos se encuentran también importantes sustancias naturales; a base de estos heterociclos se obtienen preparados medicinales, colorantes y otros productos de la síntesis orgánica. Los heterociclos más importantes de este tipo contienen varios átomos de nitrógeno o nitrógeno en combinación con otros heteroátomos.

Pirazol e *imidazol* son heterociclos pentagonales con dos átomos de nitrógeno. Estos isómeros se caracterizan por la disposición de los heteroátomos:



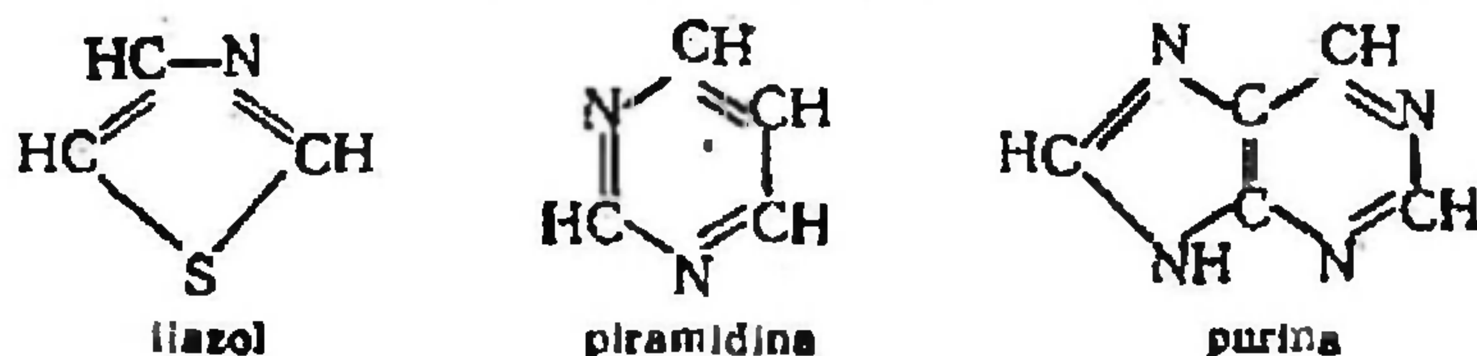
pirazol imidazol

Ambas sustancias heterocíclicas son sustancias cristalinas (punto de fusión, 70 y 90 °C, correspondientemente, tienen propiedades de bases débiles y poseen aromaticidad. Así, el pirazol es muy estable a la acción de los oxidantes, entra en las reacciones de sustitución electrofílica (nitración, sulfonación, bromación). Al número de derivados más importantes de estos heterociclos pertenece el medio antipirético y antiinflamatorios, la *antipirina*, y uno de los aminoácidos proteicos, la *guistidina*:



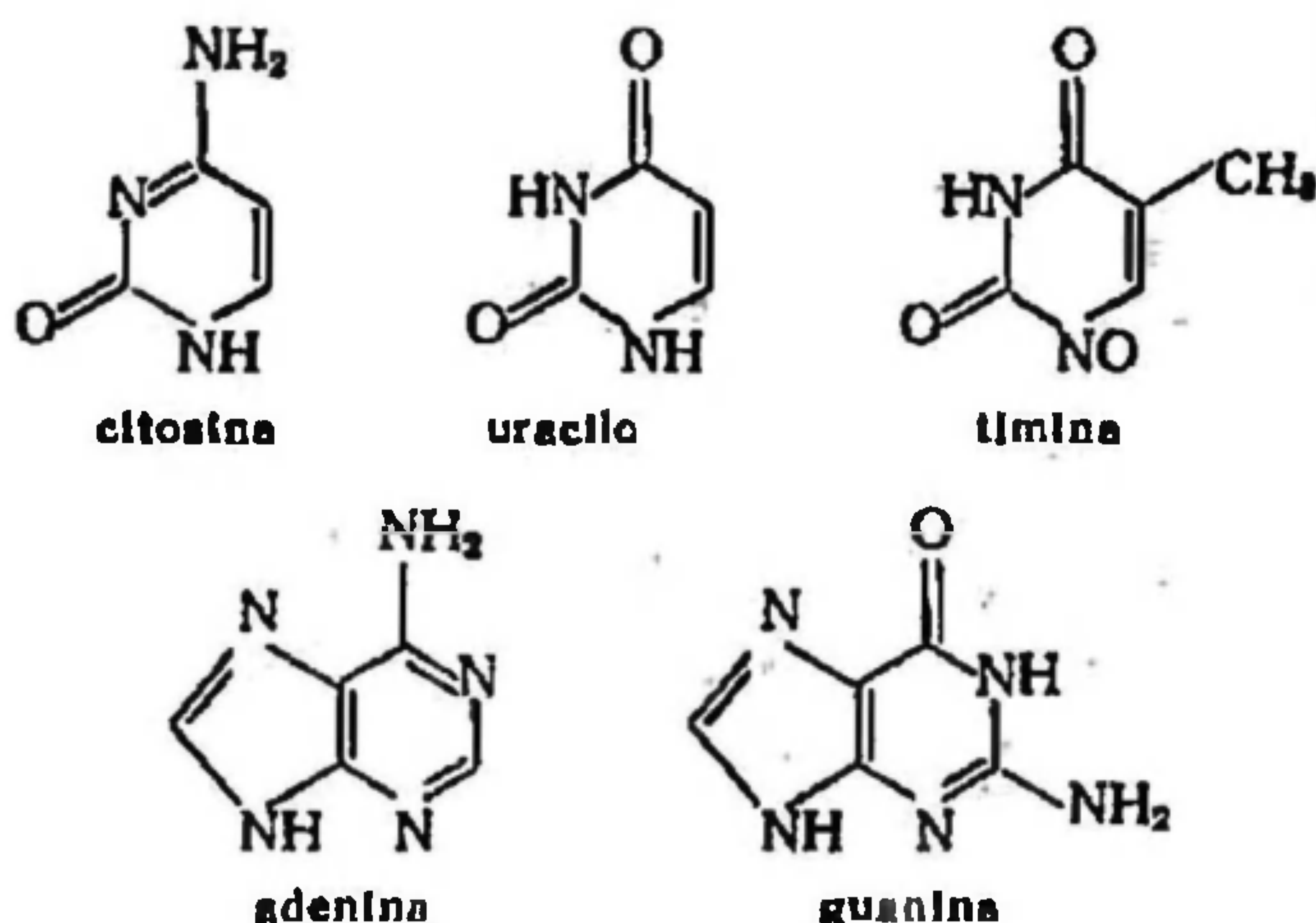
antipirina guistidina

El tiazol es un líquido con la temperatura de ebullición de 117 °C, soluble en el agua, posee propiedades de un base débil. El núcleo del tiazol está contenido en la molécula de la vitamina B_1, del antibiótico penicilina, y de la sulfamida, sulfatiazol



tiazol piramidina purina

Una gran importancia tienen en la Naturaleza los compuestos que son derivados de la *pirimidina* y *purina*:

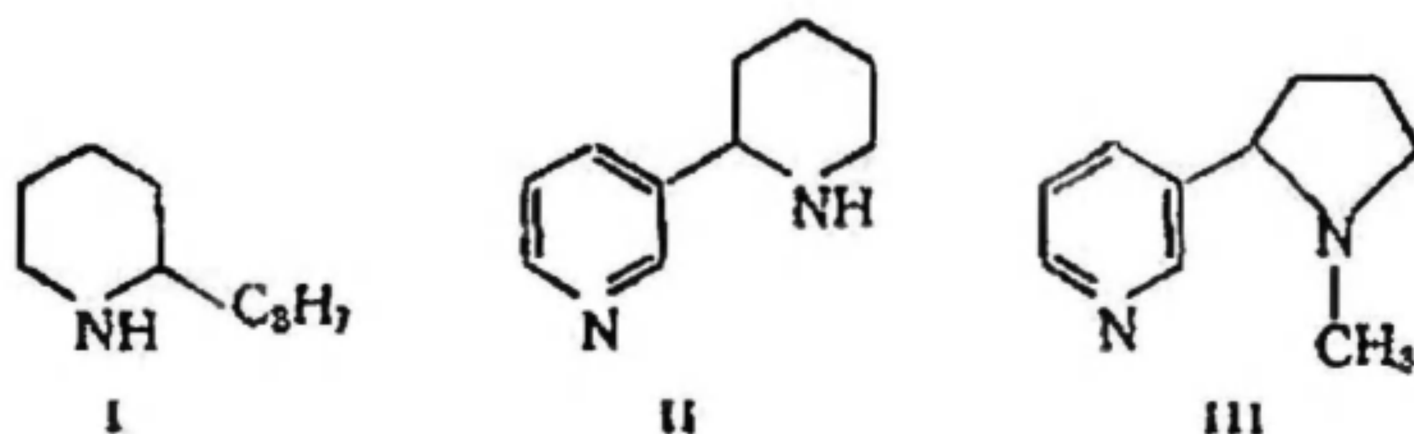


Estas sustancias son bases pirimidínicas y purínicas que entran en la composición de los *ácidos nucleicos*, que juegan un inmenso papel en la Naturaleza viva (véase § 175).

§ 171. Alcaloides. Llámanse alcaloides las bases orgánicas que se encuentran en las plantas. Por su naturaleza química una mayor parte de los alcaloides pertenecen a los compuestos heterocíclicos conteniendo nitrógeno. Para los animales y el hombre los alcaloides, como regla, son fuertes venenos, pero en pequeñas dosis, muchos de ellos se emplean como medicamentos.

Para identificar los alcaloides se han elaborado muchos reacciones de precipitación cualitativas en grupo y reacciones coloreadas. Así, muchos alcaloides se precipitan con el ácido fosfomolíbdico, con el tanino, ácido pícrico, y el ferricianuro de potasio $K_4[Fe(CN)_6]$.

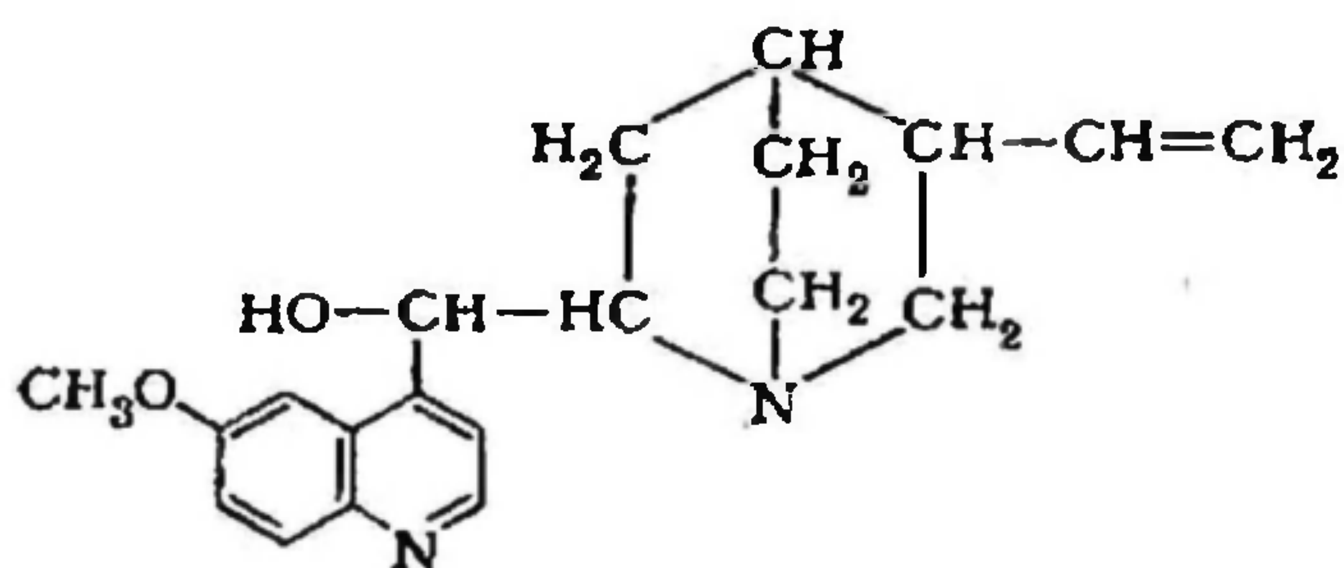
Uno de los alcaloides más simples por su estructura, la *coniina* I, es α-propilpiperidina. La coniina, poseyendo un átomo de carbono asimétrico C-2, al igual que todos los otros alcaloides, existe en la Naturaleza en forma ópticamente activa. Este es un líquido, la temperatura de ebullición es 166 °C. Es una base fuerte, forma sales con los ácidos. Es un veneno fuerte, provoca la parálisis de los nervios respiratorios.



Un derivado de la piridina es también el alcaloide *anabasina* II. Este alcaloide fue separado por primera vez por A. P. Oréjov (año 1928), de la planta del Asia Central *anabasis aphylla*. En la actualidad la anabasina se obtiene en grandes cantidades por la vía industrial y se emplean para lucha contra los parásitos del campo.

La *nicotina* III es un isómero de la anabasina. Es el alcaloide principal del tabaco, en el que se encuentra en forma de sales de los ácidos cítrico y málico. En la Naturaleza se encuentra el antípoda levógiro de la nicotina, que es varias veces más venenoso que el dextrógiro. Este fenómeno es uno de los ejemplos interesantes de cómo la estructura espacial de las sustancias orgánicas influye sobre la acción fisiológica de éstas. La nicotina que se extrae del tabaco (liquido, punto de ebullición, 246 °C) sirven para luchar contra los insectos dañinos en la agricultura. La nicotina es un veneno fuerte también para el hombre la dosis mortal es alrededor de 40 mg.

La *quinina* IV es un alcaloide de la corteza de quina y un derivado de la quinoleína:

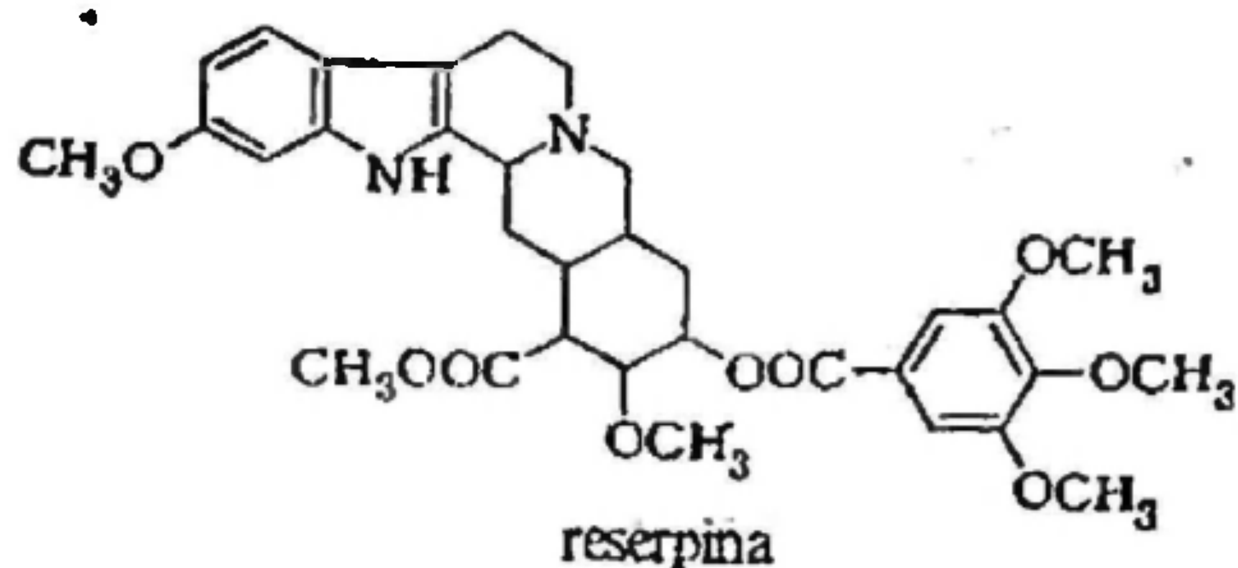


IV

La quinina obtuvo fama como preparado medicinal contra el paludismo. En la actualidad para luchar contra esta enfermedad existen también preparados sintéticos, por ejemplo, la *acriquina*.

Los alcaloides estudiados por su estructura pertenecen a los más simples. Cuán complejos pueden ser las fórmulas estructurales de los alcaloides, puede verse en el ejemplo de la *reserpina*, que es el alcaloide de la planta *rauwolfia serpentina*. La reserpina (extraída en el año 1952) fue el primer preparado, con ayuda del cual fue posible disminuir la presión arterial a los enfermos con hipertensión. Se emplea también para curar enfermedades síquicas. Una estructura compleja la posee también la *estricnina*. Su estructura fue determinada en el año 1946 por métodos químicos. y en el 1950 se confirmó roentgenográficamente. En el año 1954 el científico americano Woodward efectuó la síntesis completa de la estricnina (30 etapas). Las fórmulas de la reserpina y estric-

nina se exponen sólo para ilustrar la complejidad de la estructura de estos alcaloides, pero no para retenerlas en la memoria.



reserpina



estricnina

El número general de alcaloides conocidos es más de 1000. Y en la actualidad, de las plantas se extraen cada vez nuevos alcaloides, se determinan sus estructuras. A pesar de esto hasta el momento no se ha llegado a una opinión unánime sobre el rol de los alcaloides en las plantas.

Parte V

CAPÍTULOS ESPECIALES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

CAPÍTULO 22

Elementos de la Química bioorgánica

A comienzos del siglo pasado se produjo la división de la Química en la inorgánica y en la orgánica, que es la ciencia sobre las sustancias de procedencia vegetal y animal. Aunque posteriormente han comenzado a ocupar un lugar especial las investigaciones de sustancias *sintéticas* que no se encuentran en la Naturaleza, los especialistas en la Química orgánica nunca han olvidado las investigaciones de las sustancias naturales. Con esto a medida que iba desarrollándose la ciencia, los científicos pudieron resolver exitosamente los problemas cada vez más complejos. En el siglo XIX y a principios del siglo XX esto consistía en la investigación de la *estructura química de las sustancias* de procedencia vegetal y animal, primeramente las más simples y después cada vez más complejas. Gradualmente se empezaron a desarrollar también las investigaciones sobre los *procesos químicos* que transcurrían en los organismos vivos. De la unión de la Química y la Biología surgieron nuevas ciencias, la *Bioquímica* y últimamente la *Química bioorgánica*. Es difícil hacer una exacta limitación entre ambas ciencias. Pudiera decirse que la Bioquímica en su base es una rama de la *ciencia biológica*, que emplea métodos químicos para el estudio de los fenómenos en los organismos vivos. La Química bioorgánica, es una rama de la Química que estudia las bases químicas de los procesos vitales. Aquí encontraremos las sustancias orgánicas más complejas, y utilizaremos los métodos de investigación más refinados.

§ 172. Sustancias proteínicas. Composición de aminoácidos. Al estudiar los aminoácidos, nosotros recordamos, que los compuestos de alto peso molecular, formados por residuos de aminoácidos se nombran sustancias proteínicas, o sea, *proteínas*. No existe un sólo organismo vivo, vegetal o animal, en el cual las proteínas no realizen las funciones más importantes en la vida. En el siglo pasado Engels dió la conocida definición, que la vida es un medio de existencia de los cuerpos proteínicos. A pesar de que desde entonces la ciencia ha concebido la esencia de la vida,

con una profundidad incomparable mayor, esta definición ha mantenido su valor. En efecto, por doquier, donde existe vida, se hallan también sustancias proteínicas.

El aspecto exterior, el estado físico de las proteínas, puede ser tan variado, como las funciones que ellos realizan en el organismo. La clara del huevo de gallina, los músculos, las partes del esqueleto y las articulaciones, la piel, los cuernos, y los cascos, todos estos son diferentes tipos de proteínas. En la sangre en forma disuelta se encuentra una serie de proteínas, entre ellas la *hemoglobina*, que asegura el traslado del oxígeno. En la leche están contenidas la proteína, *caseína* y una gran cantidad de otras proteínas. Los innumerables fermentos, que son catalizadores del metabolismo en los organismos vivos, todos sin excepción pertenecen a las sustancias proteínicas.

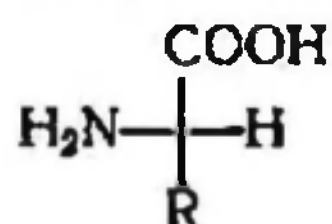
En las plantas, las proteínas no realizan lo que se dice funciones "estructurales"; la armazón de las células vegetales la forma el polisacárido celulosa, no obstante, también en las plantas las proteínas realizan funciones de importancia vital, concentrándose fundamentalmente en las semillas.

No obstante, su disimilitud exterior, los diferentes representantes de las proteínas poseen ciertas propiedades en común. Así, las soluciones de todas las proteínas tienen carácter coloidal. Al elevar la temperatura, actuar la irradiación o iluminación ultravioleta, bajo la acción de ácidos, álcalis y de otros reactivos ocurre un cambio de las propiedades físico-químicas de las proteínas, nombrado *desnaturalización*. Durante esto se pierde la actividad biológica. La desnaturalización en la actualidad se relaciona con los cambios de conformación de las moléculas proteínicas.

Las sustancias proteínicas se precipitan con los ácidos fosfotúngstico, fosfomolíbdico, pícrico, tricloracético, salicílico, y otros, como también con las sales de muchos metales pesados. Las proteínas dan muchas reacciones coloreadas. Por ejemplo, las coloraciones específicas aparecen al tratar las proteínas con las soluciones alcalinas de las sales de cobre (ensayo del biuret).

Los componentes principales de las sustancias proteínicas son los veinte α-aminoácidos, mostrados en la tabla 23.

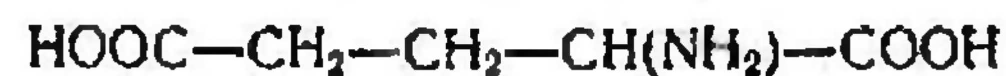
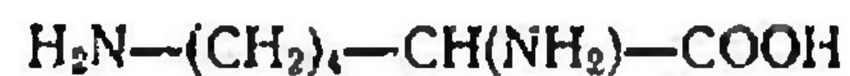
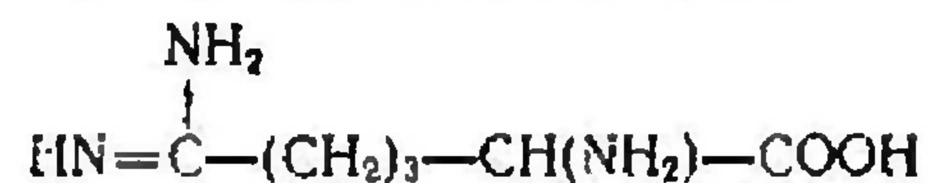
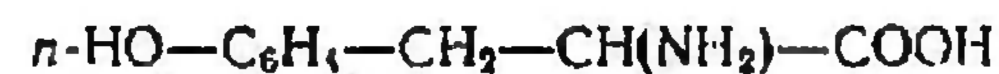
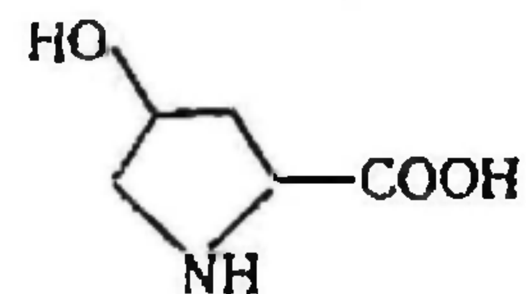
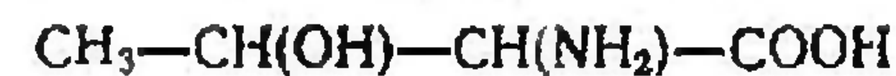
Todos los aminoácidos proteínicos, excluyendo al más simple, el acido α-aminoacético, tienen en la molécula un átomo asimétrico de carbono. En las proteínas, los aminoácidos están presentes en la forma ópticamente activa, además todos ellos por su configuración pertenecen a la serie *L*, o sea, su estructura espacial se expresa por la fórmula de proyección



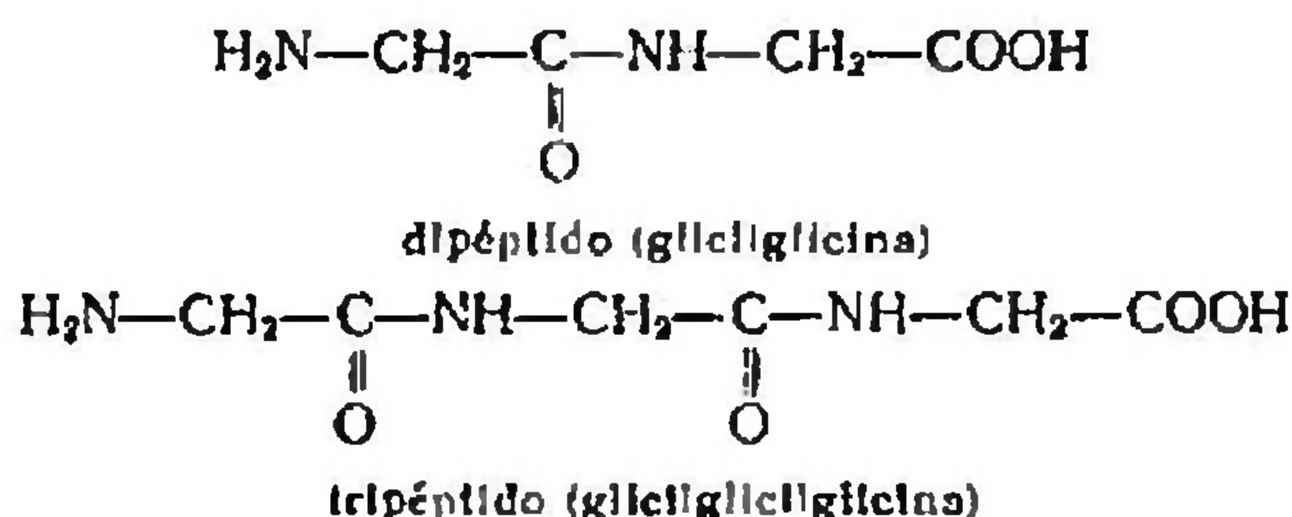
§ 173. Estructura de las proteínas. Polipéptidos. Las moléculas de los aminoácidos están unidas en las proteínas por el tipo

Tabla 23. **Aminoácidos que entran en la composición de las proteínas**

Fórmula	Nombre	Denominación condicional
	Acidos monoaminocarboxílicos	
	Alifáticos	
$H_2N—CH_2—COOH$	Glicina (glicocol)	Gly
$CH_3—CH(NH_2)—COOH$	Alanina	Ala
$(CH_3)_2CH—CH(NH_2)—COOH$	Valina	Val
$(CH_3)_2CH—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Leucina	Leu
$C_2H_5—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$	Isoleucina	Ileu
	Aromáticos	
$C_6H_5—CH_2—CH(NH_2)—COOCH$	Fenilalanina	Phe
	Heterocíclicos	
—COOH; NH	Prolina	Pro
N; —CH_2—CH—COOH; N_2H	Histidina	His
—CH_2—CH—COOH; NH_2; NH	Triptofano	Try

Monoaminodicarboxilicos		
 $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Acido aspártico	Asp
 $HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Acido glutámico	Glu
Diaminomonocarboxilicos		
 $H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$	Lisina	Lys
 $HN{=}C(NH_2)-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$	Arginina	Arg
Hidroxiaminoácidos		
 $n\text{-}HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Tirosina	Tyr
	Hidroxiprolina	Hyp
 $HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Serina	Ser
 $CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$	Treonina	Thr
Mercaptoaminoácidos		
 $CH_3S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Metionina	Met
 $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Cisteina	Cys
  $S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ / $S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Cistina	Cys—Cys (Cys—S—S—Cys)

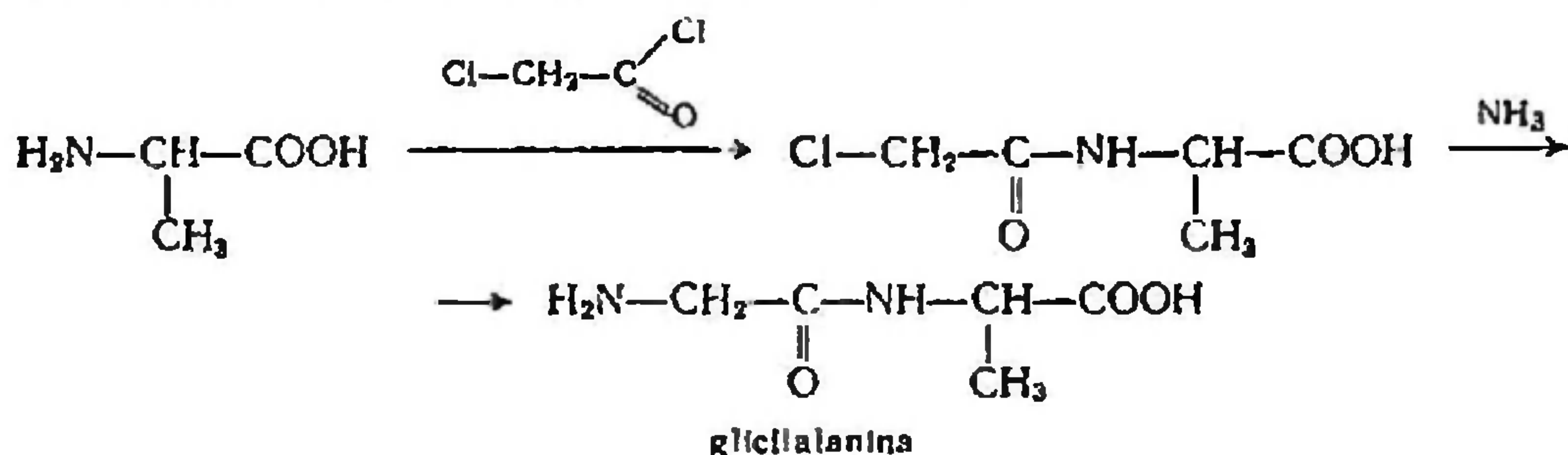
amídico. En este caso, el enlace recibe el nombre de *peptídico*, y los compuestos de tipo amídico formados por varias moléculas de aminoácidos, se nombran *péptidos*:



dipéptido (glicilglicina)

tripéptido (glicilglicilglicina)

En los ejemplos citados, en la composición del péptido entran residuos de aminoácidos iguales (el más simple de éstos, la glicina); en los péptidos más complejos están presentes residuos de aminoácidos diferentes. La síntesis de los péptidos puede realizarse, por ejemplo, por acilación de los aminoácidos con cloruros de ácidos halogenados y la acción del amoniaco:



glicilalanina

En sus investigaciones clásicas E. Fischer, empleando consecutivamente las reacciones de este tipo, obtuvo los péptidos en cuya composición entraban hasta 18 residuos de aminoácidos.

Hasta el momento han sido elaborados muchas otras vías de síntesis de los péptidos. El rasgo común de todas estas síntesis reside en que los grupos se combinan, el carboxilo y el amino de una u otra forma pasan a un estado activo (en la síntesis de Fischer esto se ha alcanzado mediante la transformación en cloruro de ácido), los demás grupos funcionales en caso de necesidad se "protegen", se convierten temporalmente en derivados inactivos. "El retirar la protección" permite nuevamente obtener un grupo funcional activo y utilizarlo para la posterior alargamiento de la cadena peptídica.

Las masas moleculares de las proteínas fluctuan entre algunos miles y algunos millones, o sea, el número de residuos de aminoácidos en la macromolécula de la proteína representa desde varias decenas hasta cientos de miles. Por ejemplo, el polipéptido natural, oxitocina, que es una hormona que se produce por el lóbulo posterior de la hipófisis, está compuesta de 9 aminoácidos, su masa molecular es 1007; la masa molecular de la hormona adrenocorticotrópica (23 aminoácidos), 3200; del fermento ribonuc-

leasa (124 aminoácidos), 15000; de la hemoglobina (proteína de la sangre), 68000, y la masa molecular de las proteínas de los virus pueden alcanzar hasta 50 millones. Ya estas variaciones crean en las proteínas una gran diferencia. Pero una causa más esencial de la variedad de las proteínas en comparación, por ejemplo, con los polisacáridos, reside en que en la composición de las macromoléculas de una proteína pueden entrar alrededor de 20 *aminoácidos distintos*, mientras que los polisacáridos corrientes (celulosa, almidón) están formados por *un monosacárido*, la glucosa.

Una idea sobre la variedad de proteínas puede tenerse, al contar cuántos decapéptidos diferentes (o sea, de los polipéptidos con 10 residuos de aminoácidos) pueden formarse de los 20 aminoácidos proteínicos conocidos. Este número es el número de distribución de los 20 elementos en grupos de 10 elementos. El cálculo por la fórmula

$$A_m^n = m(m-1)(m-2)\ldots[m-(n-1)]$$

(en nuestro caso $m = 20$; $n = 10$) da una magnitud del orden de 600 mil millones. Y notemos que, este cálculo corresponde a un polipéptido relativamente simple que posee una masa molecular del orden de 1500—2000.

En la actualidad los científicos están ocupados en la determinación de la *estructura química de proteínas concretas* y efectúan sus síntesis. Así, todavía en los años 50 fue realizada la síntesis de dos hormonas proteínicas, la *oxitocina* y la *vasopresina*. Estas son unos polipéptidos comparativamente simples, en la composición de cada uno de ellos entran 9 aminoácidos.

Ha sido determniada la estructura de la hormona proteínica, la *insulina*, que regula el metabolismo de los azúcares en el organismo, y también la estructura de la *ribonucleasa*, que es un fermento de desintegración catalítica hidrolítica de los ácidos ribonucleicos (véase § 175) en residuos de nucleotidos simples. En el año 1969 apareció la noticia sobre la síntesis de este fermento.

Con los ejemplos citados no se agotan los éxitos alcanzados en la actualidad en el desciframiento de la estructura de las proteínas. Una especial atención se presta al estudio de las proteínas que poseen funciones de catalizadores de los procesos químicos en los organismos vivos, o sea, los *fermentos* y las *hormonas*. Al comparar los resultados obtenidos, se esclareció que el portador de la actividad biológica en una serie de casos resultaba no la molécula proteínica por entero, sino una parte determinada de ésta. Así en el fermento vegetal papaína, que está formado por 180 residuos de aminoácidos, puede "cortarse" hasta los $^2/_3$ de su cadena polipeptídica, sin ejercer una influencia notable en su actividad biológica. Los hechos de semejante género permiten comprender con más profundidad la naturaleza de la acción catalítica de los fermentos y también hacen concebir esperanzas sobre la posibilidad de crear fermentos sintéticos, con ayuda de los cuales podrán simplificarse la obtención de muchas sustancias

orgánicas necesarias para el hombre. Es importante también que, al dominar las síntesis, los científicos pueden, a la vez con los productos naturales reproducidos, sintetizar los *similares* a los naturales, pero que se diferencian de éstos en forma determinada. Teniendo una serie de semejantes análogos, pueden observarse los cambios de la actividad fisiológica de éstos en dependencia de los cambios de la estructura química, lo que es importante lo mismo desde el punto de vista teórico que del práctico.

El estudio de la estructura de las proteínas, que ejecutan importantes funciones fisiológicas, ha permitido en una serie de casos descubrir la causa inicial química de algunas enfermedades. Así, en una enfermedad hereditaria grave, la llamada anemia falciforme, la anomalía se halla en la proteína de la sangre, la hemoglobina: en la cadena compleja de esta proteína solamente un aminoácido está sustituido por otro. Tales "enfermedades moleculares" parecidas (este término fue propuesto por el conocido científico americano Pauling) en la actualidad se conocen ya varias.

Las observaciones de este género, hoy están lejos de emplearse en la práctica, pero es evidente su inmensa significación no sólo para la biología, sino también para la medicina.

Los cuerpos proteínicos que dan en la hidrólisis exclusivamente aminoácidos se nombran *proteínas*. En dependencia de sus propiedades y de las funciones biológicas las proteínas se dividen en la Bioquímica en una gran cantidad de grupos (por ejemplo, las albúminas, globulinas, protaminas, glutelinas).

Las proteínas complejas o *proteidos*, son compuestos de las proteínas con una parte no proteínica. En dependencia de la naturaleza de la parte no proteínica se diferencian los siguientes grupos de proteidos.

1. Los *fosfoproteidos* que contienen fósforo. El representante más importante de este grupo es la *caseína* que está contenida en la leche.

2. Los *lipoproteidos* son compuestos de las proteínas con sustancias afines a las grasas: los fosfatidos, las esfingomielinas, y también los pigmentos poliénicos del tipo de la carotina. A las proteínas de este tipo pertenecen, por ejemplo, la *púrpura visual* de la retina de los ojos.

3. Los *glicoproteidos* y *mucoproteidos* son compuestos de las proteínas con los carbohidratos; a los proteidos de este tipo pertenecen las *albúminas* y las *globulinas de los sueros*, *el ácido gualurónico* del líquido vítreo de los ojos.

4. Los *metaloproteidos* son proteínas complejas que contienen un metal enlazado en un complejo. Las proteínas de este tipo son: la *hemoglobina*, el pigmento respiratorio que contiene hierro, en la sangre de los mamíferos, las *hemocianinas*, que contienen cobre enlazado en un complejo, y son pigmentos respiratorios de la sangre de los moluscos, caracoles, cangrejos y otros.

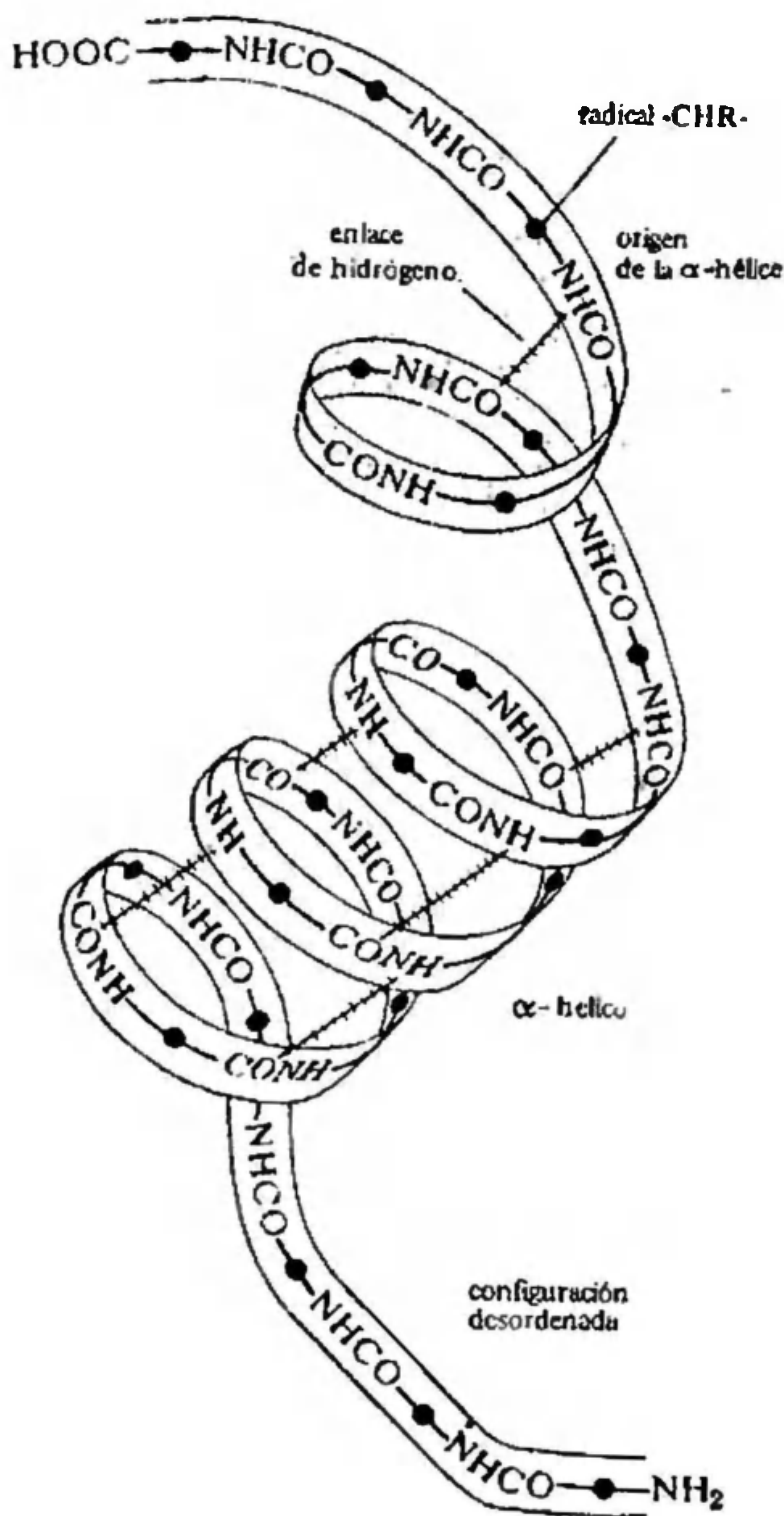
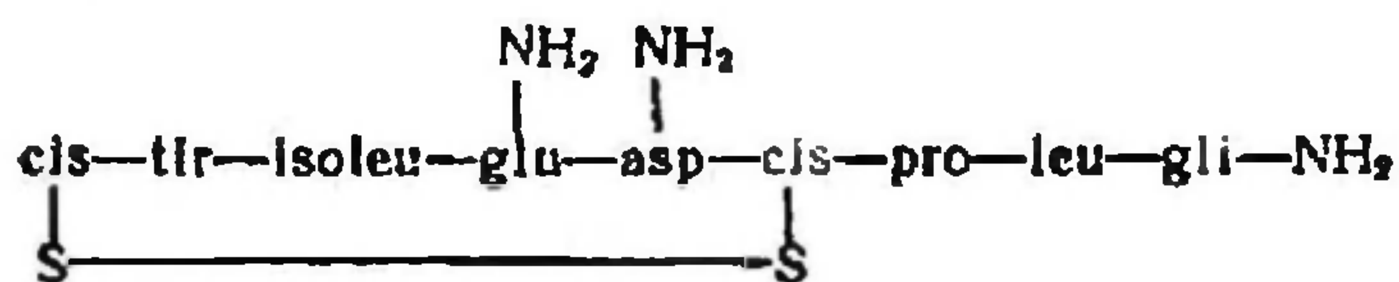


Fig. 34. Helice α proteinica.

5. Los *nucleoproteidos* son compuestos de una proteína con ácidos nucleicos. Teniendo en cuenta la gran importancia de estas sustancias les ha sido concedido un párrafo aparte.

La composición aminoacídica y la sucesión de los enlaces de los aminoácidos en la molécula de la proteína determinan su *estructura primaria*. Así, por ejemplo, la estructura primaria de una de las hormonas proteínicas, la oxitocina, se expresa en el esquema siguiente (las abreviaturas $\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{\text{glu}}}$ y $\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{\text{asp}}}$ significan glu-

tamina y asparagina, o sea, las amidas de los aminoácidos correspondientes):



Las propiedades de las proteínas en su estado natural (nativo) se determinan no sólo por la estructura primaria: una importancia esencial tiene la forma espacial de la molécula proteínica. La cadena polipeptídica puede tener distintas conformaciones, por ejemplo, existir en forma de α-hélice (fig. 34). Las particularidades conformativas de la cadena polipeptídica determinan la *estructura secundaria* de la proteína.

La cadena, teniendo una conformación determinada (una determinada estructura secundaria), puede plegarse y formar una *estructura terciaria*. Por ejemplo, en la fig. 35, está representada la estructura terciaria del fermento ribonucleasa que es un polipéptido formado por 124 residuos de aminoácidos.

Bajo la acción de calor y de reactivos químicos las proteínas pierden sus propiedades "naturales", aunque no ocurra ninguna alteración química. Este proceso, nombrado *desnaturalización*, está unido a los cambios de las estructuras secundarias y terciarias.

§ 174. **Utilización de las proteínas en la alimentación y en la industria.** Las plantas son capaces de sintetizar los aminoácidos y proteínas, empleando como fuente del nitrógeno los compuestos inorgánicos. Los animales para tener una existencia normal, deben obtener las proteínas con los alimentos. En el proceso de la digestión, las proteínas se desintegran en péptidos de bajo peso molecular o en aminoácidos, que son absorbidos por los intestinos y se distribuyen por la corriente de sangre. Ellos sirven de material de construcción, del cual el organismo crea las proteínas de su cuerpo. De esta manera, las proteínas en la ración alimenticia pueden ser completamente sustituídas por aminoácidos. Algunos aminoácidos necesarios para la vida, el organismo mismo puede elaborarlos a través de otros compuestos que contienen nitrógeno y que se introducen con el alimento. Otros aminoácidos, que el organismo no está en condiciones de sintetizar, es necesario introducirlos en forma ya preparada, con el alimento proteínico. Este tipo de aminoácidos recibieron el nombre de *imprescindibles*. A éstos pertenecen la *lisina*, *triptofano*, *fenilalanina*, *valina*, *metionina*, *treonina*, *leucina*, *isoleucina*, *histidina* y *arginina*.

El alimento proteínico, debe cubrir no sólo las necesidades generales de aminoácidos, como principal "material de construcción" del organismo, sino también debe contener obligatoriamente

Fig. 35. Secuencia de aminoácidos (a) y estructura terciaria (b) del ribonucleasa.
Con números romanos se designan los radicales de la cisteína, entre los cuales se forma el enlace $S-S$.

las cantidades demandadas de aminoácidos imprescindibles. Si hay déficit de aminoácidos imprescindibles, se altera la existencia normal del organismo.

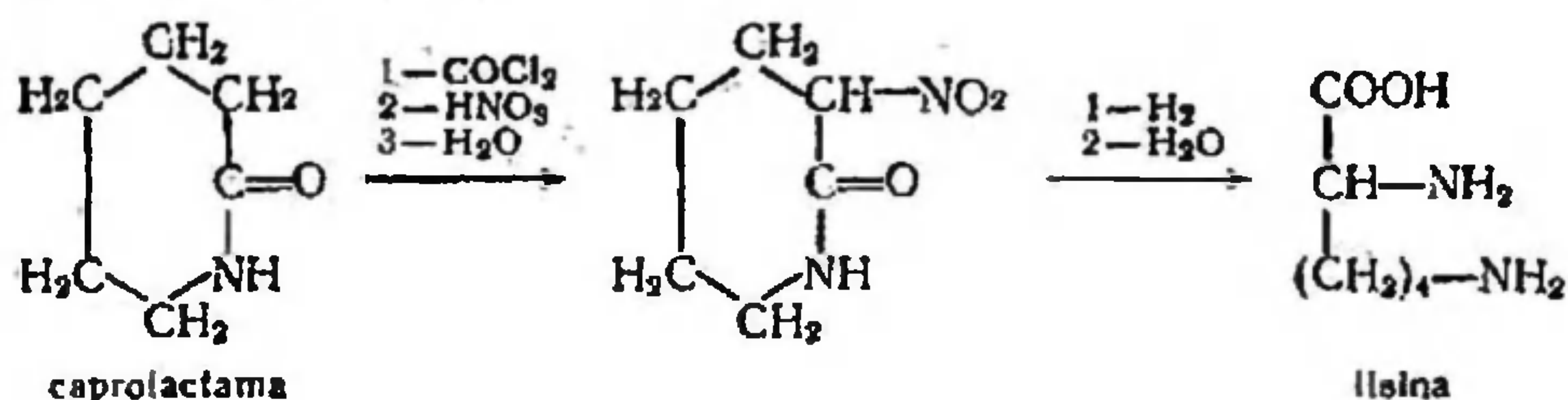
Así, por ejemplo, la proteína del maíz, la *zeína*, no contiene lisina y casi no contiene triptofano. En los experimentos sobre los animales, a los cuales se les introdujo con la comida sólo esta proteína, se observó, a pesar de la abundante comida, una pérdida de peso. La ausencia del triptofano en el alimento desarrolla la enfermedad en los ojos llamada catarata.

El hombre satisface sus necesidades de proteínas mediante productos de producción agrícola, ganadera y cultivos de plantas. Sin embargo, la agricultura con su dependencia de las condiciones naturales, con la necesidad de utilizar inmensos macizos de tierra y el gran consumo de trabajo humano, está lejos de ser la fuente ideal de alimentos. Por eso, los científicos desde hace mucho tiempo ya están reflexionando sobre los problemas de la *síntesis de los productos alimenticios* y, en primer lugar, de la parte del alimento que mayor valor posee, que son las proteínas.

En la actualidad, la síntesis microbiológica de las proteínas a partir de los hidrocarburos del petróleo tiene la mayor perspectiva. A finales de los años 50 fueron hallados microorganismos que pueden alimentarse de los hidrocarburos parafínicos. De esta forma, de 1 t de hidrocarburos se obtiene 0,7 t de sustancias proteínicas de pleno valor. En la masa que se forma están presentes también vitaminas del grupo B.

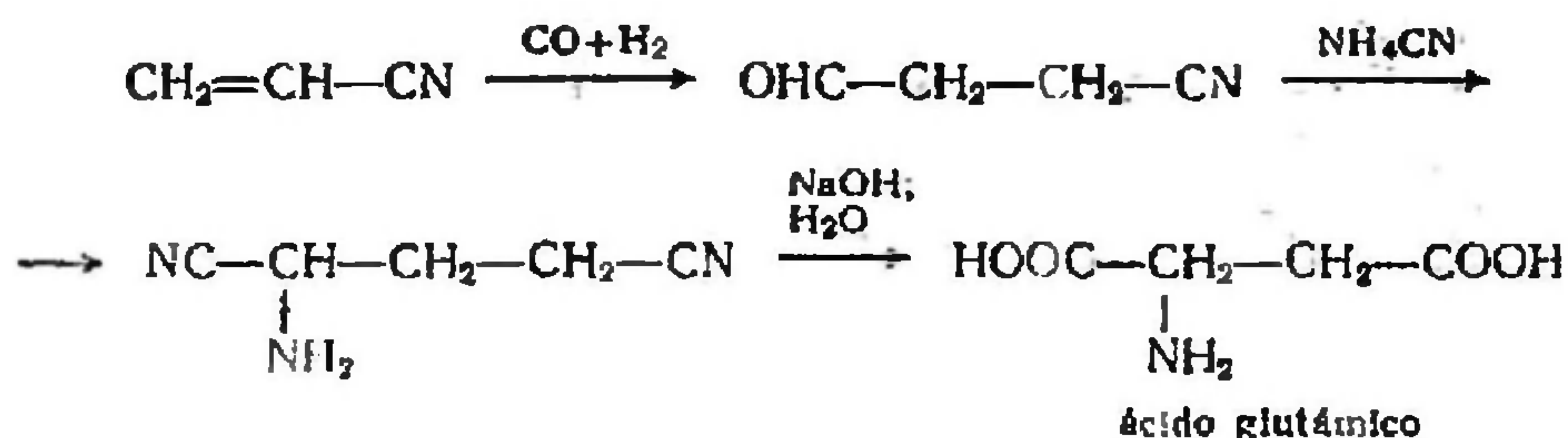
El método de obtención de los concentrados proteinovitamínicos del petróleo se ha implantado en la URSS a escala industrial. Como materia prima sirven las fracciones pesadas del petróleo con adiciones de fertilizantes potásicos, nitrogenados y fosfatados corrientes y también de microelementos. Esta mezcla los microorganismos la transforman en una masa proteínica que se emplea en la ganadería.

En la actualidad para elevar el valor nutritivo de las raciones de los animales agrícolas, a su alimento se le añaden los aminoácidos más "escasos". Con este objetivo se ha organizado una producción industrial a gran escala de la lisina, ácido glutámico y de metionina. Para la síntesis de la lisina se emplea la caprolactama, o sea, la misma materia prima que para la producción del caprón. En ésta se introduce un grupo nitro (el proceso transcurre en varias etápas) que luego se reduce, a la vez que se rompe el ciclo lactámico:



La insuficiencia de lisina en la alimentación provoca anemia, dolores de cabeza y una elevada irritabilidad. La lisina sintética se introduce en la comida de los niños para aumentar el apetito, para curar las intoxicaciones graves, y en la ganadería se le añade a los piensos.

La producción industrial del *ácido glutámico* está basada en la utilización en calidad de materia prima del acrilonitrilo. La síntesis se realiza según el esquema:



El ácido glutámico se añde a las conservas y concentrados alimenticios para mejorar el sabor.

Otros componentes de los alimentos en principio también pueden obtenerse por la vía sintética. Ambos componentes de las grasas, la glicerina y los ácidos grasos, ya se producen a escala industrial a partir del petróleo. La obtención de las grasas a través de estos componentes, no representa ninguna dificultad en principio.

Las vitaminas, que son un componente necesario del alimento de pleno valor, en la actualidad ya se producen sintéticamente a escala industrial.

Las perspectivas menos claras las tiene la obtención sintética de los carbohidratos alimenticios, las dificultades aquí están relacionadas a la necesidad de obtener un isómero espacial determinado, la glucosa. Sin embargo, ya ahora se obtiene la glucosa a partir de la materia prima no alimenticia, la madera, mediante la hidrólisis.

Todos los componentes que debe contener un alimento de pleno valor, en la actualidad son conocidos. Las mezclas preparadas de ellos, se emplearon en experimentos de la alimentación de los animales, que viven con esta dieta un tiempo ilimitado. Han sido sometidas a pruebas estas mezclas también en la alimentación prolongada de las personas.

El académico A. N. Nesmeianov, que es uno de los iniciadores del desarrollo del problema sobre el alimento sintético en la URSS, nombra este problema "la siembra de un árbol, cuya copa se proyecta hacia el futuro lejano, pero cuyas raíces se encuentran en el suelo del presente y esperan la atención más esmerada".

Las proteínas tienen no sólo valor alimenticio, sino también industrial. La rama más importante que se ocupa de la elaboración de la materia prima proteínica es la industria de curtidos. Son sustancias proteínicas también la lana y la seda. La proteína de la caseína que se extrae de la leche, se emplea para elaborar la goma; antes tenía una gran importancia el plástico que se obtenía de la caseína (galalita), se hicieron intentos de obtener de la caseína también fibras sintéticas. A las sustancias protei-

nicas pertenece la *gelatina* que se emplea en la producción de materiales fotográficos.

§ 175. Estructura y propiedades de los ácidos nucleicos. Ya en el siglo pasado quedó establecido que los núcleos de las células contenían sustancias de alto peso molecular, en la composición de las cuales entraban bases heterocíclicas que contienen nitrógeno, carbohidratos y ácido fosfórico. Estas sustancias obtuvieron el nombre de *ácidos nucleicos.* Dos décadas atrás, el papel biológico de los ácidos nucleicos no estaba completamente esclarecido, en la actualidad queda establecida la importancia transcendental de éstos en la Naturaleza viva.

Los *ácidos nucleicos* son compuestos de alto peso molecular (la masa molecular de 200 mil hasta varios millones). En la hidrólisis completa de los ácidos nucleicos se forma una mezcla de bases heterocíclicas que contienen nitrógeno (de bases pirimidínicas y purínicas, véase § 170), de monosacáridos, la pentosa (ribosa o desoxirribosa) y el ácido fosforico.

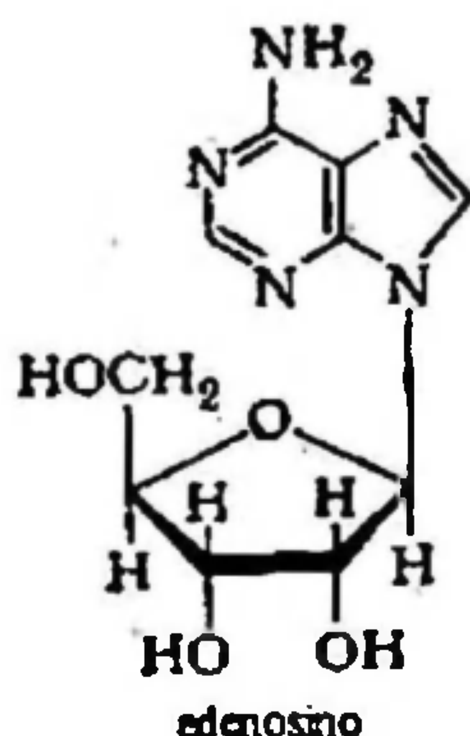
En una hidrólisis más suave de los ácidos nucleicos se forma una mezcla de sustancias, nombradas nucleótidos. En la composición de un *nucleótido* entran residuos de las bases pirimidínica o purínica, pentosa y ácido fosfórico. Del nucleótido se puede separar el ácido fosfórico y obtener *nucleósidos*, compuestos por una base purínica (o pirimidínica) y una pentosa.

De esta manera, la unidad monómera de los ácidos nucleicos son los *nucleótidos*. En dependencia de la naturaleza de las pentosas, que entran en la composición del nucleótido, estas sustancias se dividen en desoxirribo nucleótidos y en ribonucleótidos.

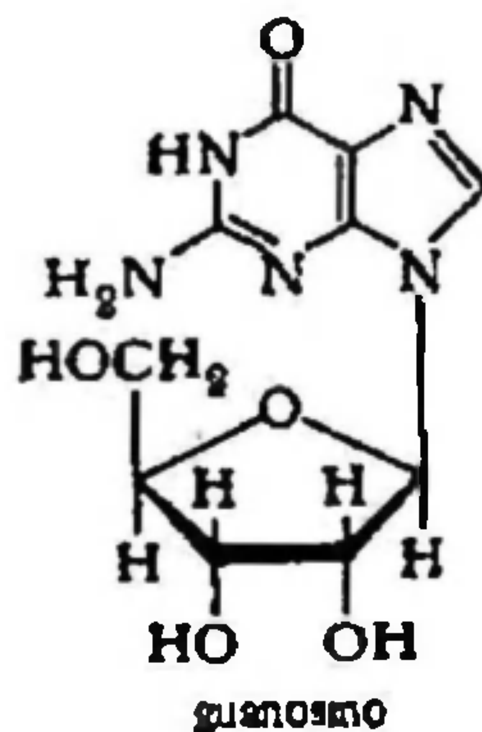
En la composición de los *desoxirribonucleótidos* entra la *desoxirribosa*. Los polímeros de los desoxirribonucleótidos llevan el nombre de *ácidos desoxirribonucleicos* (abreviado ADN).

En la composición de los *ribonucleótidos* entra la *ribosa*. Los ribonucleótidos polímeros son los *ácidos ribonucleicos* (abreviado ARN).

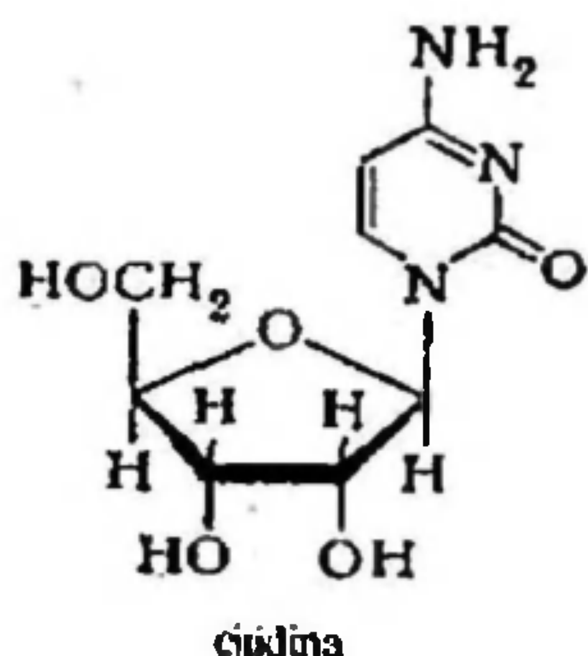
Más adelante se muestran los nucleósidos que entran en los ARN:



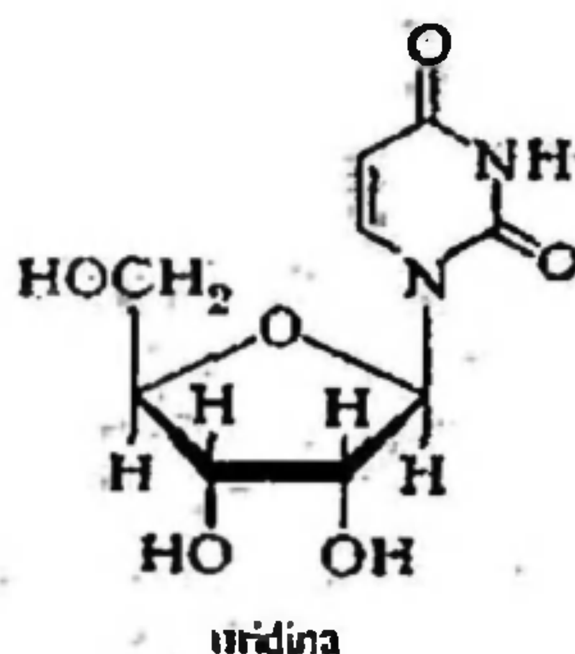
adenosino



guanosino



citidina

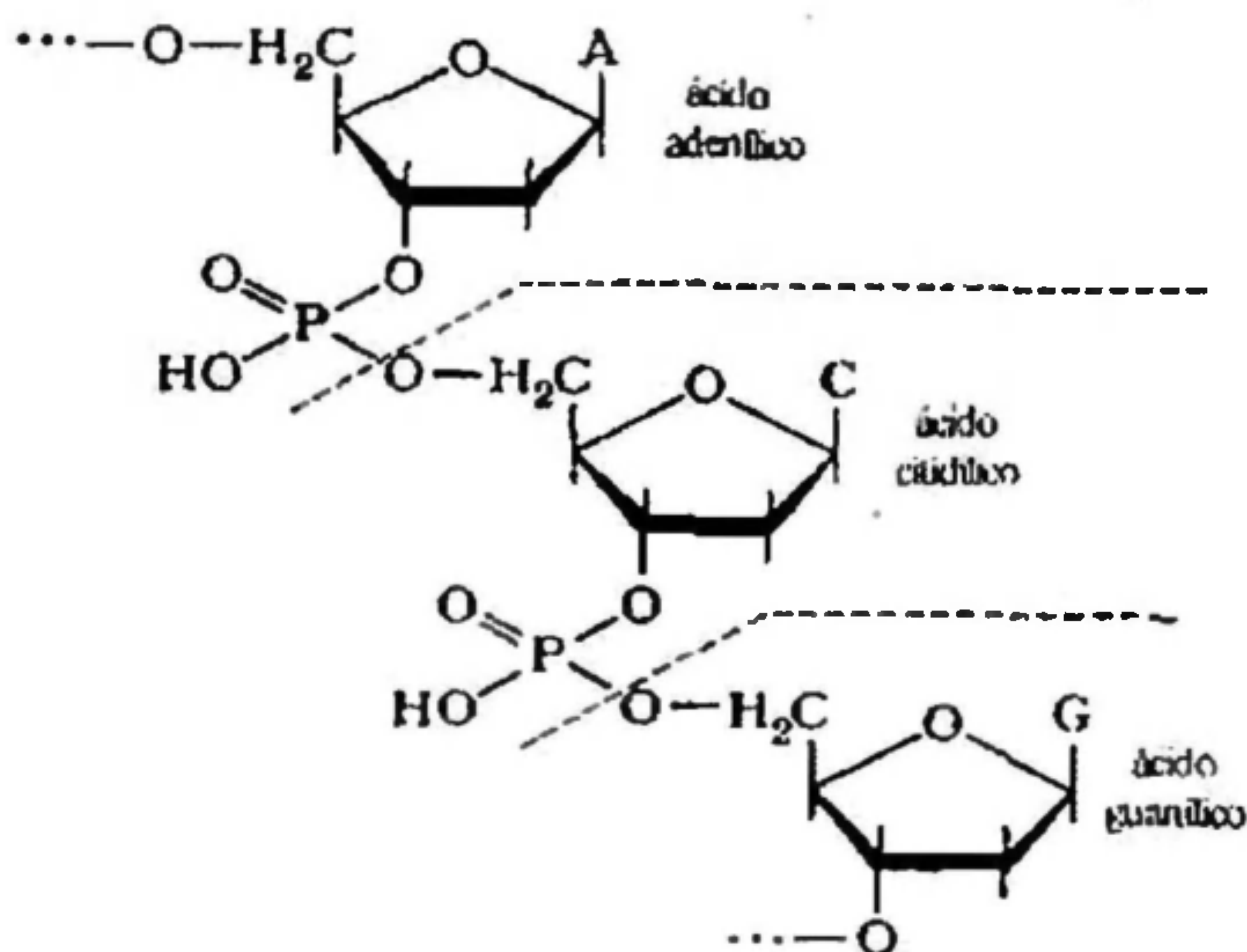


uridina

Por su estructura estos nucleósidos son N-β-glicósidos de la *D-ribosa*. En la composición de éstos entran dos bases purínicas, la *adenina* y *guanina*, y dos bases pirimidínicas, la *citosina* y el *uracilo*.

En la composición de los ácidos desoxirribonucleicos (ADN) entran los nucleósidos, que se forman de forma similar a los anteriores, pero contienen en lugar de una ribosa, la 2-desoxirribosa [1]. Además de esto, en lugar del uracilo que está presente en los ARN, la cuarta base nitrogenada del ADN es la *timina*.

La construcción de las macromoléculas ADN y ARN de los nucleótidos se realiza mediante la formación de un enlace ester entre el ácido fosfórico y los hidroxilos en el C-3 y el C-5 del nucleósido. Como ejemplo exponemos un fragmento de la molécula ADN con residuos de adenina (A), citosina (C) y guanina (G):



§ 176. Papel biológico de los ácidos nucleicos. El papel biológico de los ácidos nucleicos comenzó a esclarecerse en los años

[1] El prefijo "2-desoxi" indica la ausencia del grupo hidroxilo en el C-2.

40 de este siglo, cuando por primera vez fue establecido que un ADN tomado de una variedad de bacterias e introducida en otra variedad, obligaba a la última a procrear descendientes con características que poseía la primera variedad. De esto se deduce, que junto con los ADN fue transmitida una "información hereditaria", la que de una forma u otra tiene codificada la orden de construir moléculas proteínicas de un tipo determinado.

Estos trabajos representaron el punto de partida de un rápido progreso en la rama de la "genética molecular", que nos acerca el conocimiento del proceso de la síntesis de la proteína en las células, a la reproducción de las células mediante la división y en resumidas cuentas a la reproducción de todo un organismo animal o vegetal complejo, en el aspecto que les es característico a los padres de este organismo. Un análisis detallado de estos problemas nos conduciría lejos hacia la rama de la Bioquímica. A grandes rasgos el papel de los ADN y ARN se manifiesta de la forma siguiente.

Las moléculas de los ADN se encuentran en los núcleos de las células. Estas contienen la "información hereditaria" que está escrita en forma de una secuencia diferente de los nucleótidos. El ADN juega el papel "de molde", con el que se "imprimen" las copias de las moléculas de los ARN que participan en la síntesis de las proteínas. De esta forma, las moléculas de los ARN sirven de transmisores de la información del ADN hacia los lugares de la célula donde se produce la síntesis de la proteína.

El papel de los ARN en el proceso de la síntesis de la proteína fue reafirmado por los experimentos realizados a principios de los años 60. De las células de la bacteria *Echerichia coli* después de su destrucción total se obtuvo un líquido desprovisto de células que contenía todos los fermentos necesarios para la síntesis de la proteína, que se hallaban anteriormente en la célula. Este sistema es capaz por algún espacio de tiempo de efectuar la síntesis de la proteína, luego ésta se hace más lenta. Si en ese momento se le añaden ARN, entonces la síntesis de la prteína se restituye. De esto se deduce directamente que los ARN toman parte en el proceso de la síntesis de la proteína.

Al dejar establecido esto, comenzó a añadírsele el ARN *sintético* en lugar del natural. La síntesis de la proteína continuó también en este caso. Cuando se le añadía el ARN sintético que contiene un solo nucleótido, concretamente la uridina, se formaba un péptido compuesto casi en su totalidad de un aminoácido, la fenilalanina.

El desarrollo posterior de semejantes experimentos permitió descifrar el "código genético", es decir, determinar como es que precisamente en una molécula de ARN está inscripta "la orden" de introducir en la molécula de la proteína determinados aminoácidos. Cada aminoácido posee su "clave", inscripto en forma de la secuencia de tres nucleótidos de un número de cuatro que se

encuentran en las moléculas de ARN: adenosina (A), guanosina (B), citidina (C) y uridina (U). De tal modo, la introducción de la alanina se prescribe en forma de uno de los tres códigos CCG, UCG Y ACG, del triptófano con el código GGU, etc.

En el estudio de la estructura de la proteína y de las vías de su síntesis en los organismos vivos, la ciencia en los últimos 15—20 años ha alcanzado éxitos asombrosos. Dos décadas atrás aún continuaba la polémica sobre los principios generales de la estructura de la proteína, pero ahora ya se determina la estructura química de *proteínas concretas* y se trabaja en la síntesis de copulaciones de aminoácidos cada vez más complejas. No hace tanto tiempo, se ignoraba el papel bioquímico de los ácidos nucleicos, y ahora ya se ha penetrado en el mecanismo de la síntesis de la proteína, aunque quedan aún no pocos problemas sin resolver. De esta forma, la ciencia rápidamente se acerca a la comprensión de los procesos más vitales. Esto augura inmensas posibilidades a la medicina, y, en particular, a la lucha contra los tumores malignos.

§ 177. **Fermentos.** Los fermentos juegan el papel de catalizadores de las transformaciones químicas en los organismos animales y vegetales. Los rasgos característicos de la acción catalizadora de los fermentos son la alta efectividad y la estricta directividad. Estas propiedades de los fermentos garantizan la realización de complejas transformaciones de las sustancias orgánicas a grandes velocidades y en condiciones suaves, o sea, a baja temperatura, presión normal, en soluciones diluidas y con el pH del medio cercano al neutro. Por esto el estudio de los fermentos es importante no sólo desde el punto de vista bioquímico; tal estudio puede indicar el camino para la creación de catalizadores de gran efectividad para la industria.

En la actualidad se conocen más de mil fermentos, cada uno de los cuales es catalizador de una reacción determinada.

Por su naturaleza química los fermentos pertenecen a las proteínas. En sus moléculas la parte proteínica está ligada con un componente no proteínico, que se nombre *cofermento*.

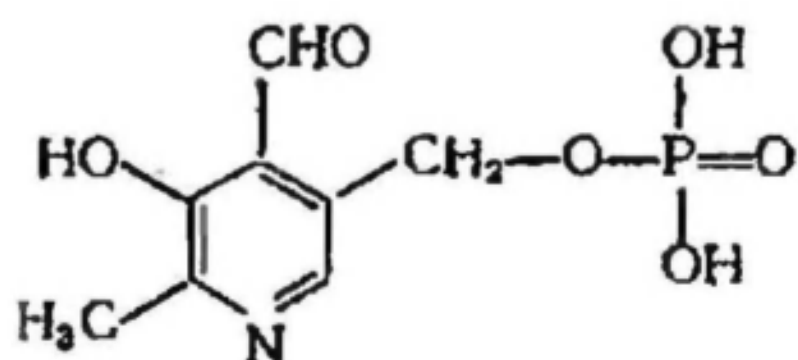
La estructura química de muchos cofermentos es conocida. Están estudiados también los mecanismos de las transformaciones de estos en el proceso de realización de las funciones catalíticas. Sin embargo, esto aún no significa que está comprendido por completo el papel catalítico del fermento. El problema consiste en que el cofermento por sí mismo, generalmente o no posee actividad catalítica ninguna, o manifiesta sólo una acción catalítica débil. El cofermento adquiere actividad sólo al combinarse con las proteínas correspondientes. Cómo es que esto precisamente ocurre, aún no han sido esclarecido. A rasgos generales el mecanismo de acción catalítica del fermento se representa de la forma siguiente.

El cofermento junto con partes determinadas de la molécula proteínica, forma un centro activo. Todos los componentes de este centro se encuentran a distancias estrictamente determinadas, y ocupan un lugar determinado en el espacio. La estructura del centro activo corresponde a la estructura de la molécula (sustrato) cuya transformación cataliza el fermento dado. Esto crea las condiciones satisfactorias para la formación del complejo fermento-sustrato, y luego simultáneamente se produce la ruptura de unos enlaces y la formación de otros nuevos.

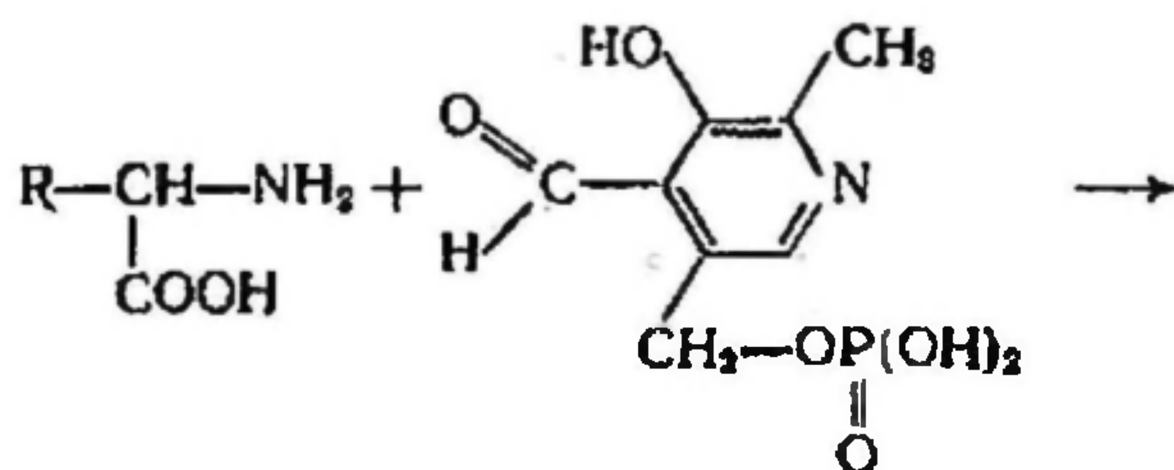
Los fermentos en los organismos vivos se encuentran parcialmente en estado de disolución, pero en muchos casos ellos forman sistemas estrictamente organizados, como si fueran cadenas transportadoras, en las cuales se efectúa una serie de transformaciones químicas que abastecen, por ejemplo, al proceso de respiración, al de asimilación del alimento, de la formación de las proteínas necesarias al organismo y de otras sustancias.

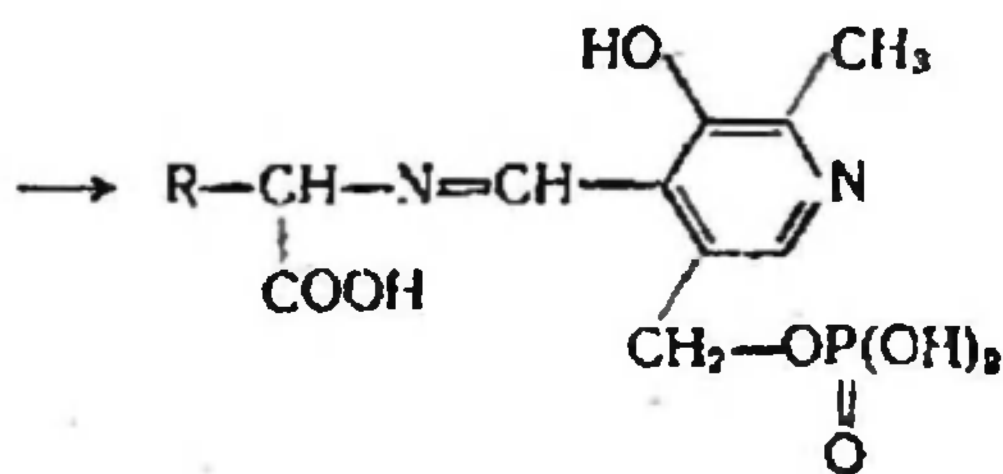
El número de cofermentos conocidos, es considerablemente menor que el número total de fermentos conocidos: un mismo cofermento al combinarse con diferentes proteínas puede formar diferentes fermentos. Por la naturaleza química muchos cofermentos pertenecen a la clase de los *nucleótidos*, otros contienen un sistema cíclico, la porfirina que es una agrupación heterocíclica de cuatro núcleos pirrólicos, que se encuentra particularmente en la clorofila y en la hemoglobina (pág. 439), muchos fermentos importantes pertenecen a los compuestos que contienen fósforo.

En la composición de una serie de fermentos, que catalizan diferentes transformaciones de aminoácidos, por ejemplo, su síntesis, la transaminación y la descarboxilación, entra el cofermento *piridoxal*-5-*fosfato*:



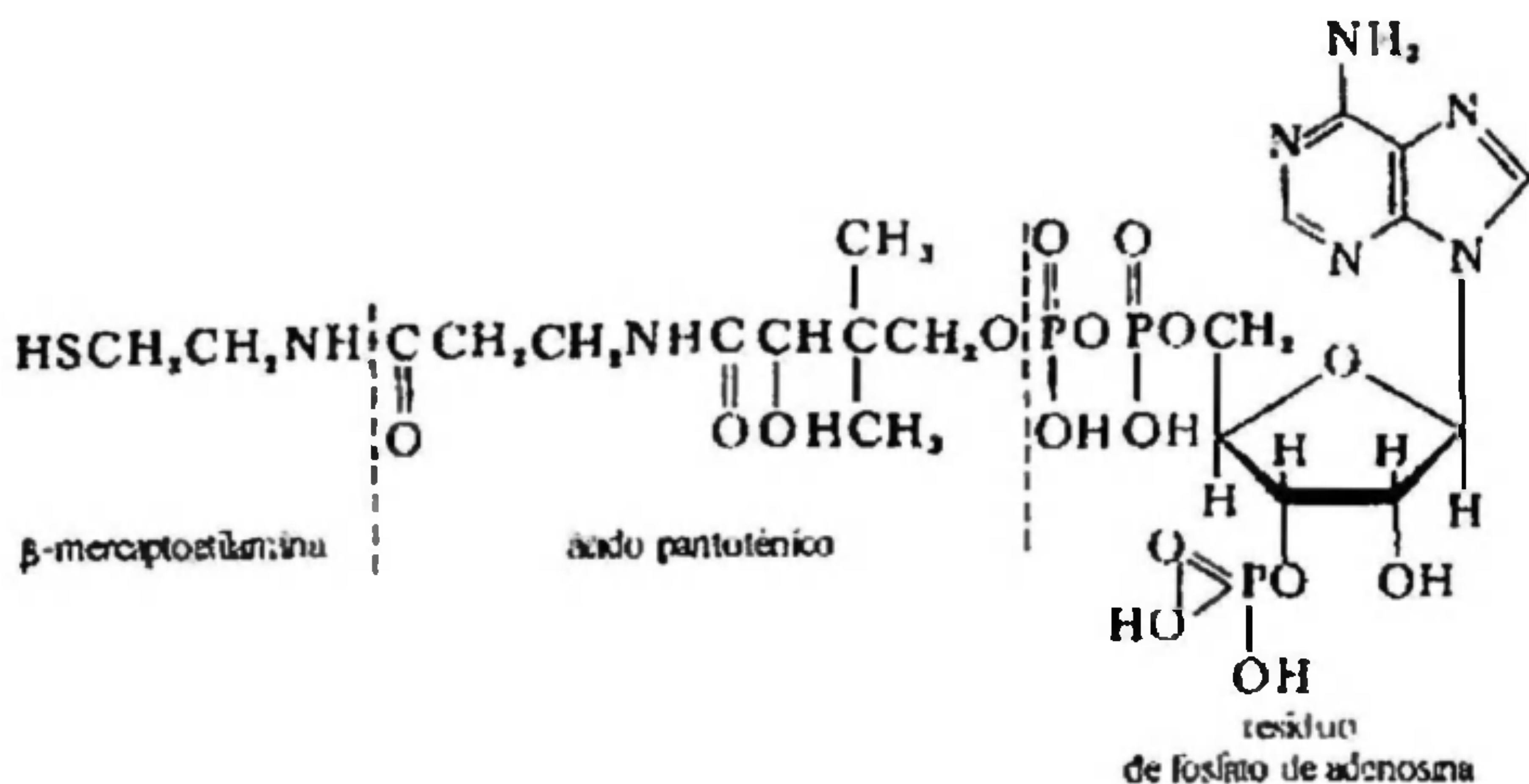
En el proceso de todas estas transformaciones, el grupo aldehído del cofermento ante todo entra en la reacción con el grupo amino de los aminoácidos:





El carácter de la posterior transformación depende de la naturaleza concreta del fermento, o sea, de la estructura de su parte proteínica.

Como un ejemplo más complejo observemos el *cofermento* A. Esta es una sustancia amorfa, que se disuelve bien en el agua y que tiene una composición de $C_{21}H_{36}O_{16}N_7P_3S$. Su estructura química se expresa mediante la fórmula:



El cofermento A participa en la realización de más de 60 reacciones, de las cuales podemos nombrar: la síntesis de los ácidos grasos y la oxidación de éstos; la síntesis de la acetilcolina y del ácido cítrico y la desintegración del ácido pirúvico.

Los preparados de los fermentos tienen gran importancia también para la industria. Son procesos fermentativos la preparación del queso, del té, del tabaco, la elaboración de las pieles y la vinicultura.

Las transformaciones fermentativas transcurren a temperatura ambiente, no exigen presiones elevadas, ni reactivos enérgicos; tal es, por ejemplo, el proceso de fijación del nitrógeno atmosférico por las bacterias. El descubrimiento del mecanismo de acción de los fermentos y la reproducción de éste en las condiciones industriales permitiría resolver muchos problemas tecnológicos. Una de estas vías es la utilización de los *fermentos in-*

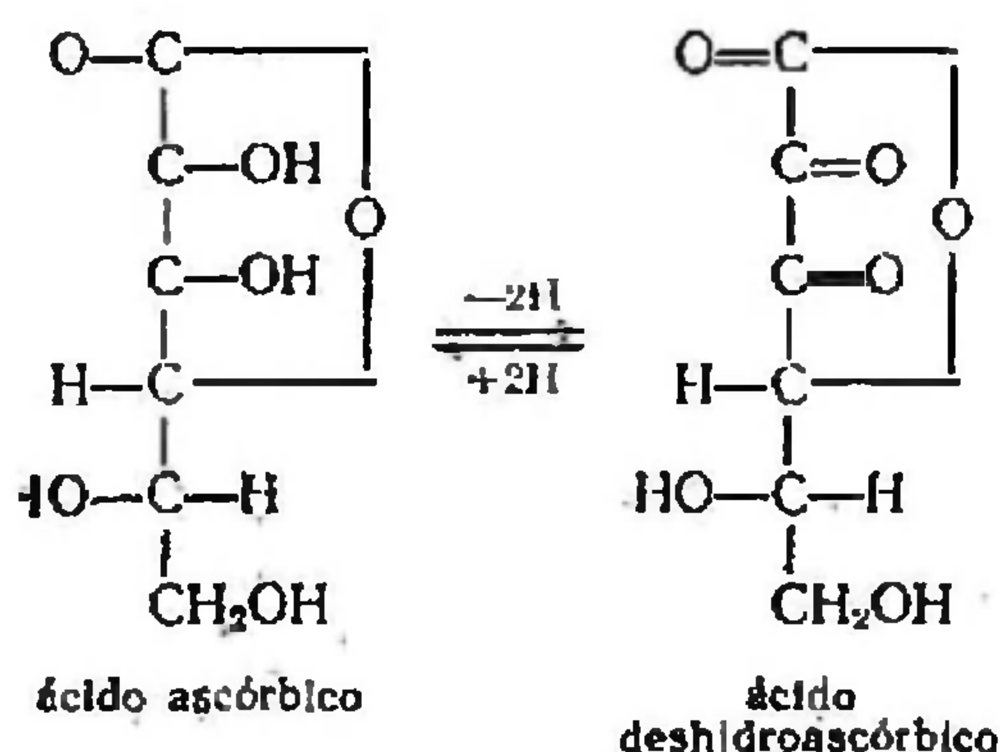
movilizados: así se nombran los fermentos que están sujetos a los portadores polímeros. De esta manera se eleva la estabilidad de los fermentos.

178. Vitaminas. Se nombran vitaminas (del latín *vita*, vida) los componentes de los alimentos que están contenidos en éstos en cantidades insignificantes, pero absolutamente necesarias para la vida normal del nombre y de los animales. Cuando la naturaleza química de las vitaminas era aún desconocida, éstas fueron designadas condicionalmente con las letras del alfabeto latino. Aunque ahora la estructura de las vitaminas está establecida, hasta el momento en lugar de los engorrosos nombres químicos se emplean las acostumbradas letras.

En la actualidad se conocen más de 20 vitaminas. Se ha esclarecido la estructura química de éstas y el papel que ellas juegan en el organismo. Resultó, que muchas vitaminas se emplean en la síntesis de los fermentos.

Las vitaminas se dividen en solubles en agua (vitamina C, el grupo de vitamina B, el factor P-P, y algunas otras) y liposolubles, que son las vitaminas del grupo A, D y K.

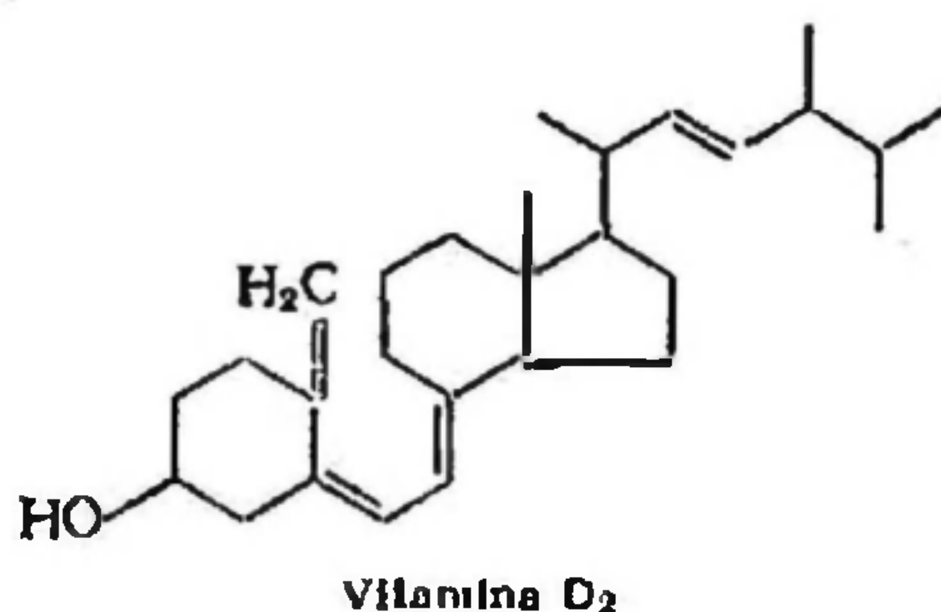
La *vitamina* C (*ácido ascórbico*) es una sustancia afina por su naturaleza química a los azúcares. Está contenida en las viandas y frutas frescas. Se obtiene también sintéticamente del alcohol hexatómico sorbitol $CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2OH$. La insufuciencia de esta vitamina provoca la enfermedad nombrada escorbuto. La particularidad principal del ácido ascórbico es su capacidad de oxidarse fácilmente formando el ácido deshidroascórbico; este último a su vez puede reducirse fácilmente en ácido ascórbico:



ácido ascórbico ácido deshidroascórbico

La participación en las transformaciones de oxidación-reducción, que van acompañadas de una transferencia de hidrógeno, es la función principal del ácido ascórbico en el organismo.

La *vitamina* D² (*calciferol*). La insuficiencia de esta vitamina provoca el raquitismo. Está contenida en los productos grasos (grasa del hígado, aceite de hígado de bacalao).

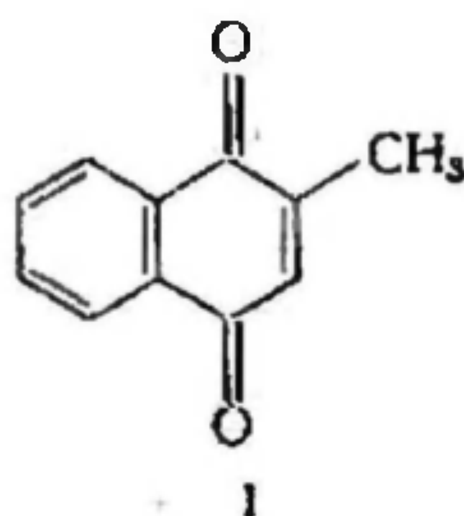


Vitamina D_2

La necesidad diaria de esta vitamina representa cerca de 0,025 mg; la entrada de grandes cantidades de vitamina D_2 (al igual que las demás vitaminas liposolubles) es perjudicial para el organismo.

La vitamina D_2 no sólo se extrae de los productos naturales, sino que también se obtiene sintéticamente. Como sustancia inicial en la síntesis se utiliza el *ergosterol*, que es un compuesto policíclico que pertenece a la clase de los esteroides (véase § 181). La transformación del ergosterol en vitamina D_2 ocurre bajo la acción de la luz ultravioleta. Por lo visto, este mismo proceso de formación de la vitamina D_2 se realiza también directamente en el organismo bajo la acción de la luz solar.

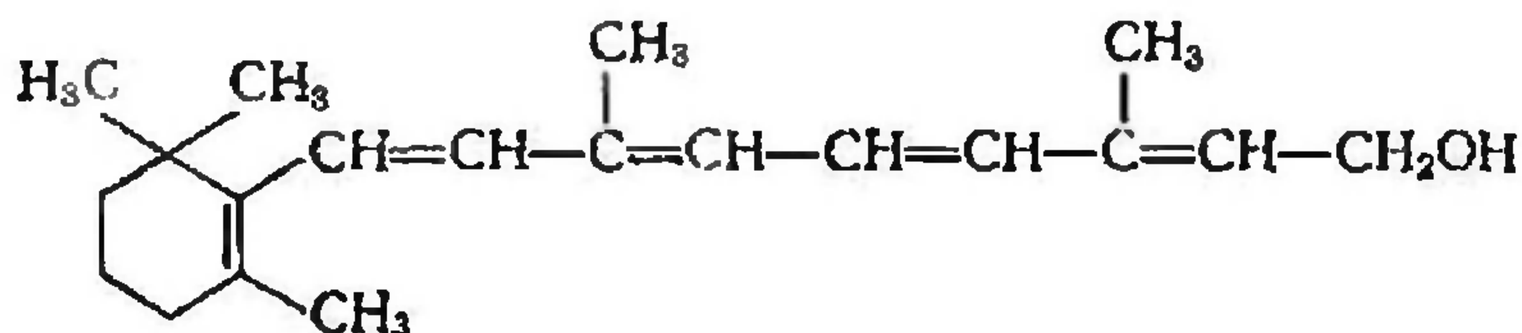
Las *vitaminas* K es un grupo de compuestos afines por su estructura y acción fisiológica, que son derivados de la naftoquinona. El más simple es la *vitamina* K_3 o el 2-metil-1,4-naftoquinona I



I

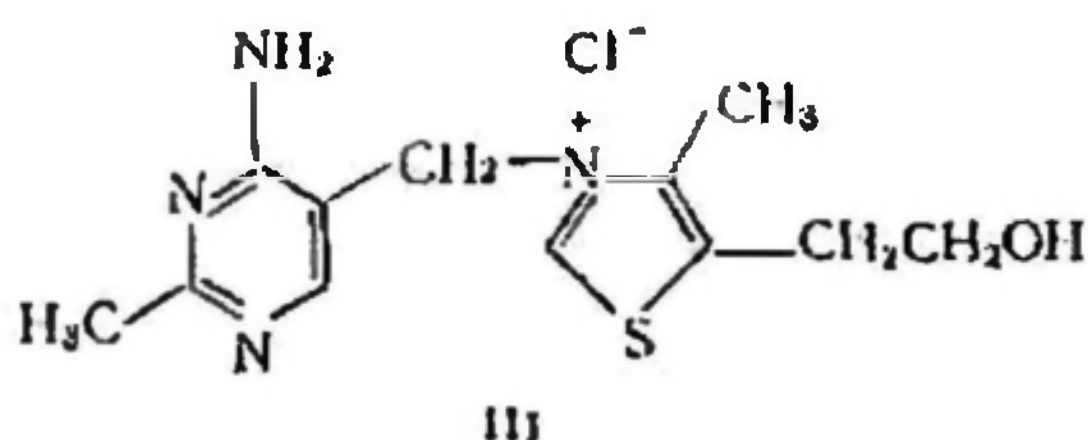
Esta vitamina propicia la coagulación de la sangre.

La *vitamina* A (*retinol*) II preserva contra la enfermedad ocular, la xeroftalmía y también tiene el papel de vitamina del crecimiento. Se forma en el organismo de una sustancia colorante amarilla nombrada caroteno (está contenido en la zanahoria).



II

La *vitamina* B_1 (*tiamina*) III preserva de la enfermedad beriberi. Está contenida en la camisa del grano de arroz, en la levadura y en los retoños del trigo.

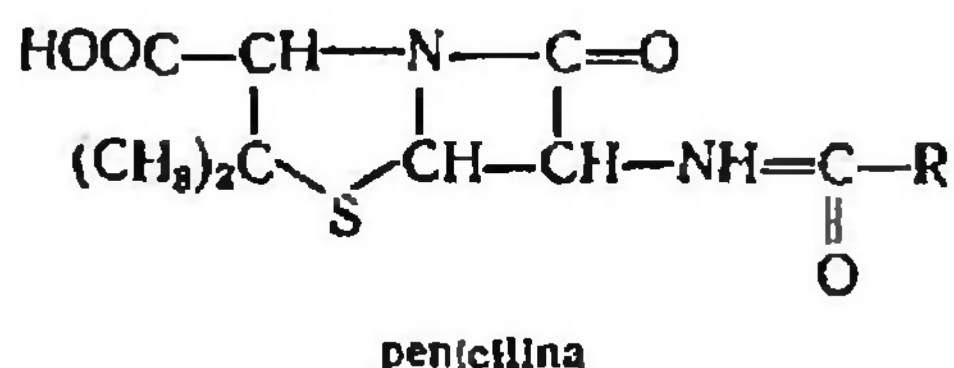


III

§ **179. Antibióticos.** A finales de los años 30 fueron descubiertos los antibióticos, efectivos medios medicinales producidos por los microorganismos. En la actualidad han sido aislados cerca de 500 antibióticos. La estructura de muchos de ellos ha sido esclarecida, y la naturaleza química de otros aún se estudia. Los antibióticos actualmente son el arma más fuerte de la medicina en la lucha contra las enfermedades infecciosas.

La naturaleza química de los antibióticos puede ser diferente, entre ellos se encuentran compuestos de las series heterocíclica y aromática, y sustancias de estructura polipeptídica.

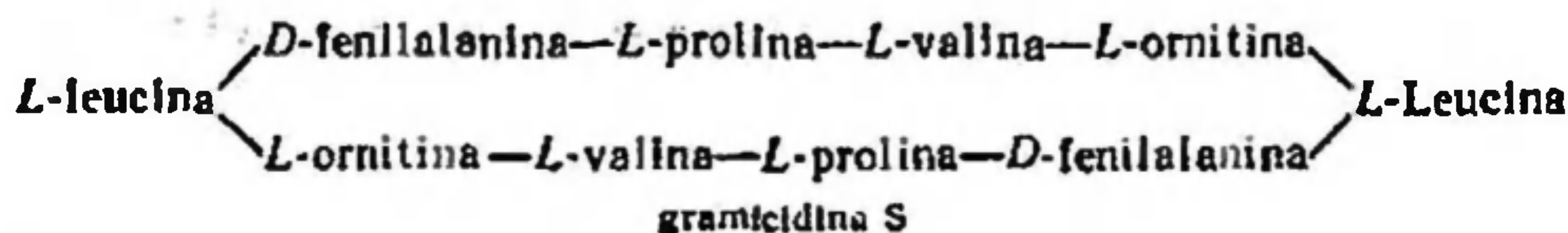
La *penicilina* es históricamente el primer antibiótico, descubierto en Inglaterra en el año 1940. La base de su estructura la constituye el heterociclo pentagonal tiazolidina, que contiene un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre:



penicilina

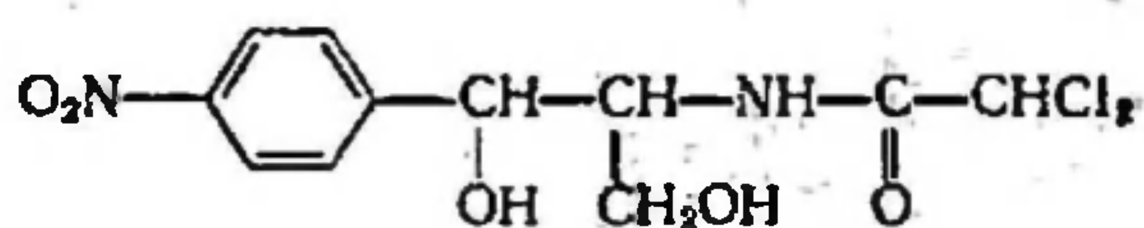
Acualmente se conocen una serie de penicilinas, que se diferencian por la naturaleza del radical R en la cadena lateral. Estos antibióticos poseen un espectro de acción relativamente estrecho, o sea, impiden el desarrollo sólo de determinados microorganismos.

En el año 1942 los científicos soviéticos F. Gauze y M. Brázhnikov separaron de los microorganismos del suelo, la *gramicidina S* ("gramicidina soviética"). Este antibiótico también tiene un espectro de acción estrecho. La gramicidina tiene una estructura polipeptídica, o sea, está formada de residuos de aminoácidos unidos por enlaces amídicos:



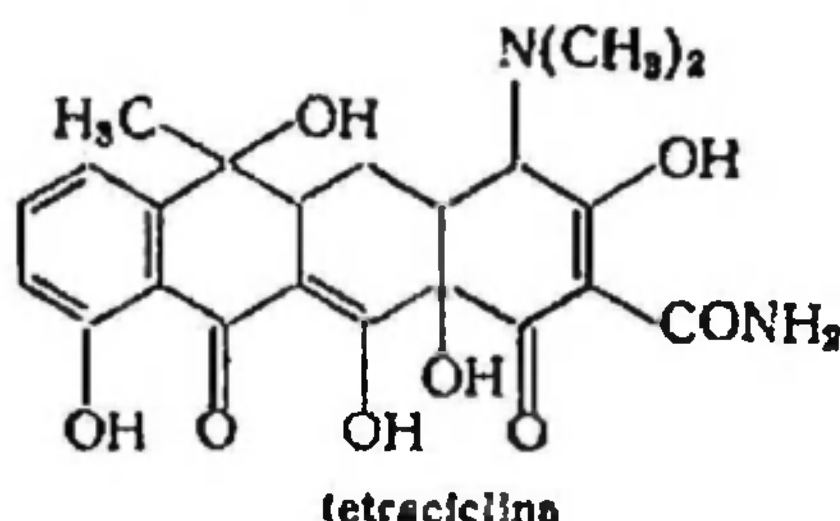
gramicidina S

La *cloromicetina* tiene una estructura poco común para una sustancia natural. Esta es un derivado del benceno, en la molécula del cual entran el grupo nitro y el residuo del ácido dicloroacético:



Teniendo dos átomos de carbono asimétricos, este compuesto puede existir en forma de cuatro isómeros espaciales. De ellos sólo uno posee actividad antibiótica. Este hecho nuevamente muestra la dependencia de la acción fisiológica de los compuestos orgánicos de su estructura espacial. La cloromicetina en la actualidad se obtiene sintéticamente.

Un importante grupo de antibióticos está formado por las *tetraciclinas*. El nombre indica la estructura de éstas: en la molécula existen cuatro ciclos hexagonales condensados:



tetraciclina

La particularidad que diferencia a este grupo de antibióticos es el amplio espectro de acción que posee. Ellos se utilizan para luchar contra los más variados microorganismos.

En la práctica, al curar diferentes enfermedades se ha detectado el fenómeno de *adaptación* de los microorganismos a los antibióticos: paulatinamente aparecen nuevas razas de microorganismos, sobre los cuales el antibiótico acostumbrado ya no actúa. Esto puede crear dificultad en el tratamiento y exige que continúe la "emulación" entre los creadores de nuevos antibióticos y los microorganismos que están de defensa.

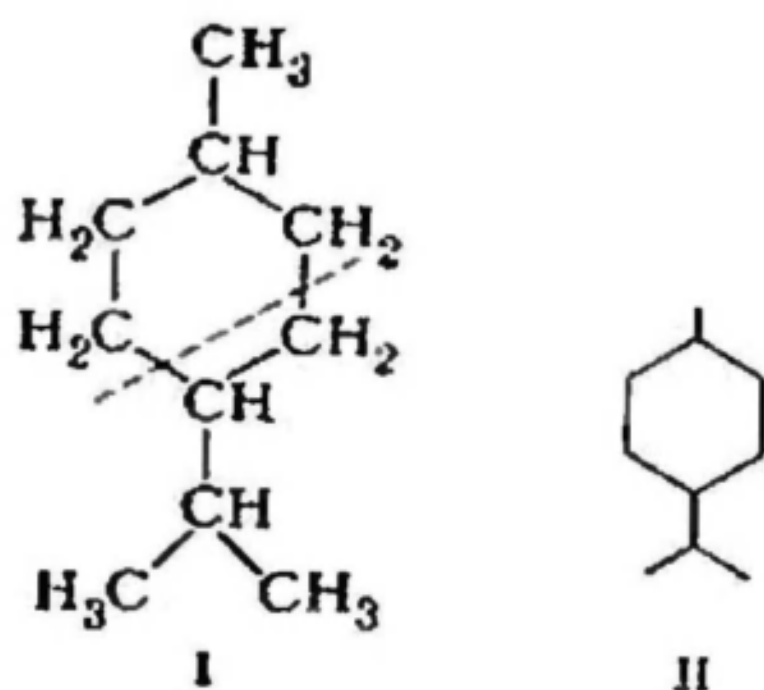
§ 180. Terpenos. A los terpenos pertenecen las sustancias de naturaleza hidrocarbúrica, alcohólica o cetónica que están contenidas en los aceites esenciales de las plantas. La mayoría de los terpenos son derivados de hidrocarburos alicíclicos, aunque al número de terpenos se añaden también algunos compuestos de cadena abierta.

Los terpenos generalmente son líquidos con olor agradable, prácticamente insolubles en el agua. La capacidad de éstos de destilarse con el vapor de agua se utiliza para extraer los aceites esenciales de las plantas.

Una mezcla de terpenos es la *trementina* que se obtiene mediante la destilación de las resinas de los árboles coníferos nombrados *miera*. Esta resina se extrae, haciendo incisiones en el tronco de los abetos, los pinos y del cedro. La trementina se emplea como materia prima para obtener los hidrocarburos terpénicos individuales, principalmente el *α-pineno*. Además de esto, la trementina se utiliza como disolvente de lacas, pinturas, esmaltes, para la obtención de aceites lubricantes y de flotación, insecticidas y medicamentos.

Los hidrocarburos terpénicos pertenecen al número de *compuestos isoprénicos* muy difundidos en la Naturaleza, que son sustancias que tienen como la base de sus estructuras un eslabón de isopreno $C{=}C{-}C(=C){-}C$. En este grupo de compuestos entra también el caucho natural (§ 186).

En la base de la mayoría de los terpenos descansa un hidrocarburo ciclohexánico, el *n-mentano* I, que es como si estuviera construido de dos residuos de isopreno. La fórmula del mentano con frecuencia se representa condicionalmente (fórmula II):



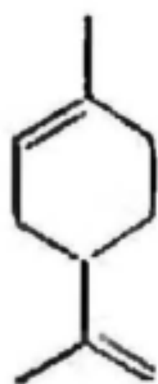
Los terpenos, en cuyas bases descansa directamente el hidrocarburo mentano, reciben el nombre de *monoterpenos*; en su composición entran 10 átomos de carbono. El esqueleto carbonado puede ser acíclico y cíclico. Los terpenos C_{15} se nombran *sesquiterpenos* ("uno y medio terpenos"), los C_{20} *diterpenos* y los C_{30}, triterpenos. Todos estos compuestos tienen una estructura cíclica. En los triterpenos pueden haber hasta cinco anillos hexagonales condensados.

En dependencia del carácter del esqueleto carbonado los terpenos se dividen en *acíclicos*, *monocíclicos*, *bicíclicos* y *policíclicos*.

Además de los hidrocarburos mismos en la Naturaleza se encuentran alcoholes, cetonas y ácidos que pertenecen a la clase de los terpenos. En el presente capítulo se estudian sólo los representantes más simples de los mono- y diterpenos.

Los terpenos, por regla, contienen varios átomos de carbono asimétricos y se encuentran en la Naturaleza en forma ópticamente activa.

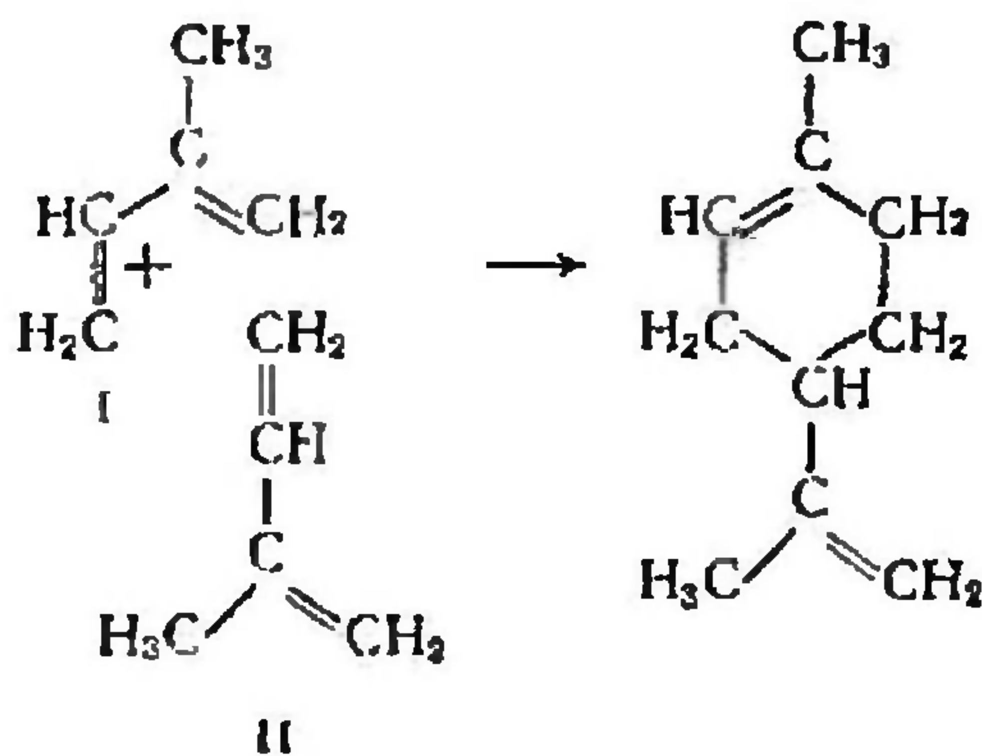
Los *terpenos monocíclicos*. Los hidrocarburos con una composición $C_{10}H_{16}$ son derivados bis-insaturados del mentano. El representante de este grupo de terpenos nombrado *limoneno* obtuvo ese nombre por entrar en la composición del aceite de limón. Está contenido también en los aceites de otros cítricos (de las naranjas y mandarinas), como también en los aceites esenciales de hinojo, comino y otros. Es el hidrocarburo terpénico monocíclico más difundido.



limoneno

El limoneno es un líquido incoloro, punto de ebullición, 176 °C, tiene el olor característico del limón, posee actividad óptica, siendo que en diferentes aceites esenciales se encuentra el antípoda levógiro o dextrógiro.

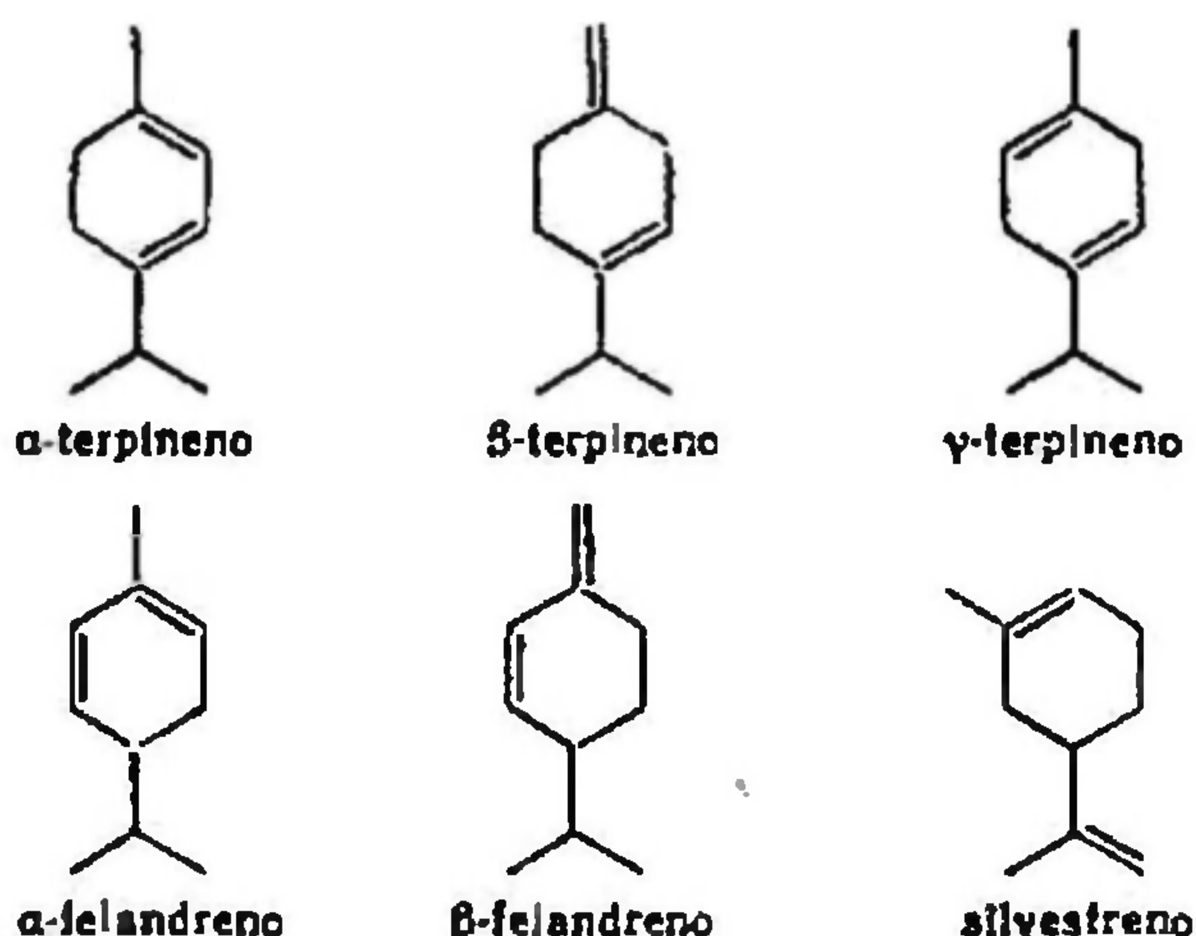
En la condensación de dos moléculas de isopreno puede producirse un dipenteno que es una forma racémica del limoneno:



Esta reacción transcurre por el tipo de la síntesis diénica (pág. 113), en que una de las moléculas del isopreno juega el papel de dieno (I), y la segunda (II) de dienofilo.

La forma racémica del limoneno también se encuentra en la esencia de trementina. En los aceites esenciales están presentes también otros terpenos monocíclicos $C_{10}H_{16}$, que se diferencian

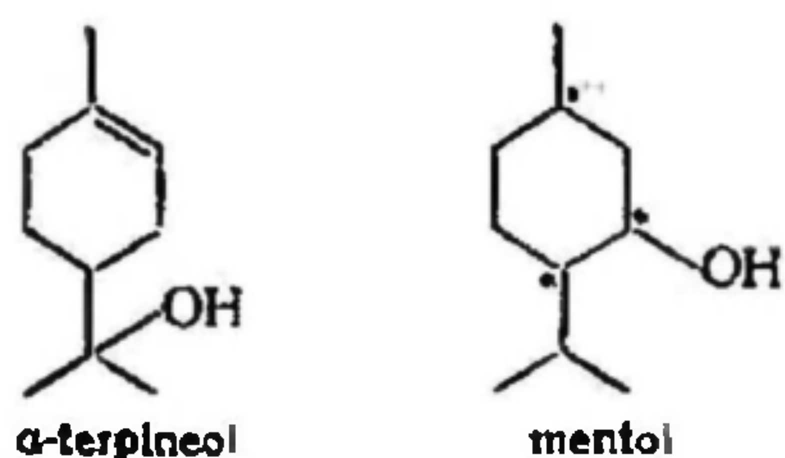
del limoneno por tener otra distribución de los enlaces dobles, por ejemplo, los *terpinenos* y *felandrenos*:



El silvestreno se diferencia de otros terpenos monocíclicos en que es un derivado *meta*-mentano.

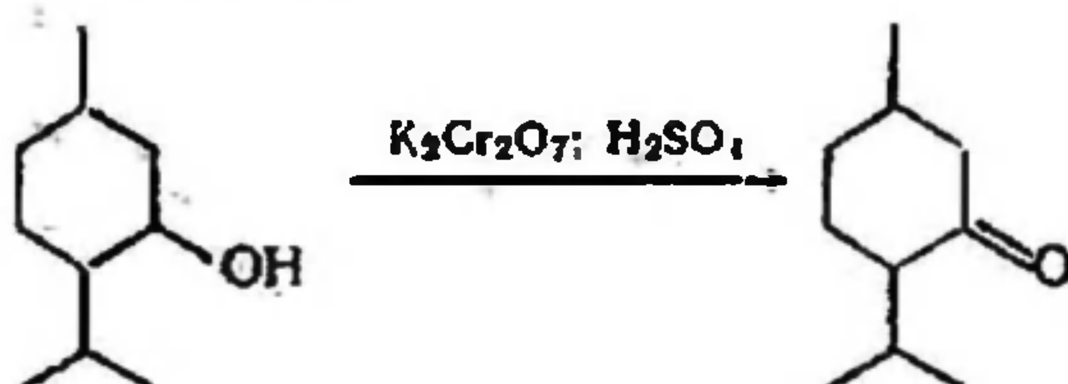
Estudiemos los derivados hidroxílicos más importantes de los hidrocarburos terpénicos monocíclicos.

El α-terpineol se encuentra en diferentes aceites esenciales. Este es un líquido con punto de ebullición, 219 °C, tiene un olor agradable que recuerda el olor de la lila y los lirios de los valles; se utiliza ampliamente en perfumería.



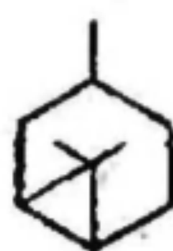
El *mentol* es una sustancia cristalina con olor característico, el componente principal del aceite de menta. Este es un alcohol saturado de la serie ciclohexánica. Por tener tres átomos de carbono asimétricos, él existe en forma de ocho isómeros espaciales. El mentol posee una acción desinfectante débil. Se emplea en medicina, en la preparación de la pasta dentífrica.

En la oxidación del mentol por una mezcla crómica se forma la cetona, nombrada *mentona*:



La mentona es un líquido, punto de ebullición, 207 °C, por el olor recuerda el mentol. Por ser una cetona, forma derivados como las oximas, fenilhidrazonas y otras. La mentona, al igual que el mentol, está contenida en el aceite de menta.

Los *terpenos bicíclicos* son derivados de los tres hidrocarburos isómeros de composición $C_{10}H_{18}$ (carano, pinano y bornano[1]):


carano


pinano


bornano (canfano)[1]

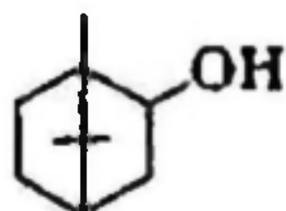
Podemos imaginar estos hidrocarburos como surgidos del mentano, en el cual el agrupamiento isopropílico "se tuerce" en el interior del anillo, después de lo cual su átomo de carbono central formó un enlace con uno de los átomos del anillo ciclohexánico.

El hidrocarburo terpénico bicíclico del grupo pinano, nombrado *α-pineno*, es el más difundido en la Naturaleza, este es un líquido, punto de ebullición, 156 °C.

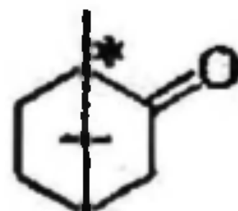

α-pineno

Este es uno de los componentes básicos de la esencia de trementina, tiene un olor agradable a pinos. Se utiliza ampliamente como disolvente en la preparación de lacas y pinturas. Del pineno se obtiene el alcanfor sintético y otros compuestos, como también insecticidas (policlorpineno), y aceites para la flotación de los minerales. En la hidrogenación del α-pineno se obtiene pinano, que no se encuentra en la Naturaleza.

El *borneol* (derivado del bornano) es un alcohol terpénico bicíclico muy difundido:



borneol



alcanfor

[1]) Canfano es el nombre antiguo del bornano. Sin embargo, es aconsejable que no se utilice, ya que el compuesto que lleva el nombre de canfano tiene una estructura distinta por completo a la del canfano.

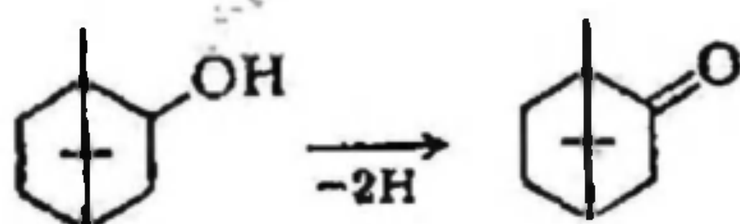
Se encuentra en muchos aceites esenciales: el isómero dextrógiro se encuentra en los aceites de alcanfor, romero y de lavanda, y el levógiro, en el aceite de picea. El borneol es una sustancia sólida cristalina, poco soluble en el agua, y que fácilmente se disuelve en los disolventes orgánicos. Es curiosa la excepcionalmente poca diferencia que existe entre las temperaturas de ebullición y fusión de este alcohol (éstas son iguales a 204 y 210 °C, correspondientemente), por esto el borneol se sublima fácilmente.

El *alcanfor* es una sustancia cristalina, punto de fusión, 179 °C, posee un olor característico.

La presencia en la molécula del alcanfor de dos átomos de carbono asimétricos (los átomos de empalme que están designados en la fórmula con un asterisco) debería, por regla general, provocar la existencia de cuatro isómeros ópticos. En la realidad se conoce sólo una pareja de antípodas ópticos del alcanfor: el (+)- y (—)-alcanfor y el alcanfor ópticamente inactivo (racémico). El menor número de formas estreoisómeras del alcanfor se explica por que en un sistema bicíclico rígido, del cual es representante el alcanfor, las configuraciones de ambos átomos asimétricos están mutuamente relacionadas. Estas configuraciones sólo pueden cambiar simiultáneamente.

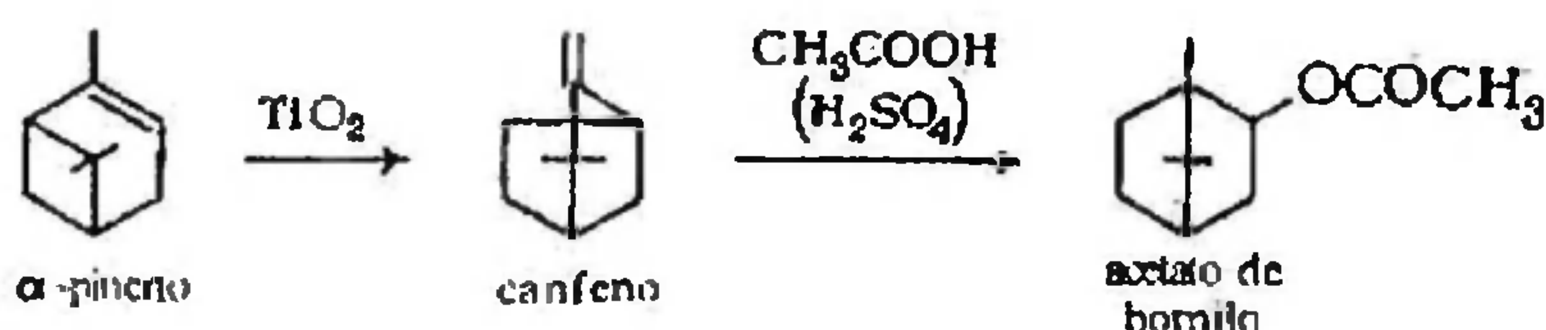
En la Naturaleza el alcanfor se encuentra con más frecuencia en las hojas, raíces y en la madera del árbol del alcanfor en forma de (+)-alcanfor. El aceite del árbol del alcanfor también sirve como fuente natural de alcanfor. En pocas cantidades está contenido en otros aceites esenciales (de albahaca, ajenjo, y de salvia).

El alcanfor se utiliza en la medicina como exicitador de la actividad cardiaca. Grandes cantidades de alcanfor se gastan como plastificante en la obtención del celuloide (véase pág. 416). Por cuanto las fuentes naturales no pueden satisfacer por completo las necesidades de alcanfor, éste se produce también por la vía sintética. En la URSS el alcanfor se obtiene por la deshidrogenación del borneol que se extrae del aceite esencial de los pinos siberianos, en los cuales está contenido en una cantidad aproximadamente de 40% (libre y también en forma de acetato):



En otro método como sustancia de partida se emplea el α-pineno que es el componente principal de la esencia de trementina. Los vapores del pineno se hacen pesar sobre un catalizador (TiO_2), de esta manera se produce un reagrupamiento del esqueleto carbonado de éste y se forma el canfeno. Al canfeno se le adiciona ácido acético, esta reacción va igualmente acompañada

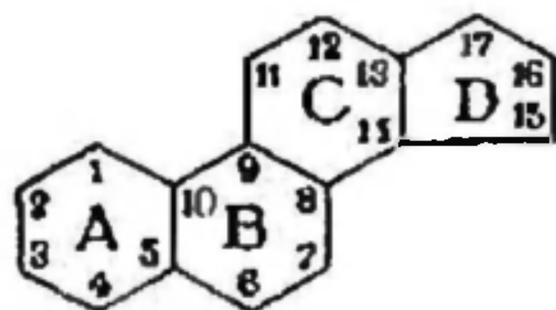
de un reagrupamiento y conlleva a la formación del acetato de bornilo:



Posteriormente el acetato de bornilo se saponifica en borneol, del cual mediante la oxidación (desihidrogenación) se obtiene el alcanfor.

Los reagrupamientos de los esqueletos carbonados, similares a la expuesta anteriormente, es un fenómeno bastante frecuente en las tranformacions química de los terpenos bicíclicos. Son precisamente ellos que comunican una gran originalidad a esta clase de compuestos; esta propiedad complicó en gran medida el establecimiento de la estructura de los terpenos. El científico ruso E. E. Vagner, quien hizo un gran aporte al estudio de los terpenos, los nombró metafóricamente "camaleones químicos".

§ 181. **Esteroides.** En la base de los compuestos esteroídicos descansa la estructura tetracíclica del *ciclopentanoperhidrofenantreno.* El esquema de éste con la numeración adoptada se muestra en adelante (los núcleos se ha aceptado designarlos con letras latinas):

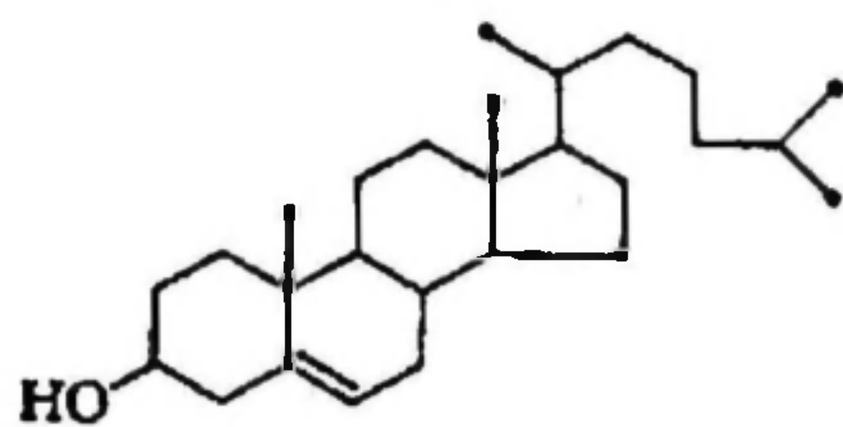


En los esteroides generalmente están contenidos los grupos metílicos en las posiciones 10 y 13, como también las cadenas laterales y sustituyentes en otros lugares (con mayor frecuencia en las posiciones 3 y 17) y enlaces múltiples. Todos los átomos de empalme de estructura cíclica (5, 8, 9, 10, 13, 14) son asimétricos (además, la asimetría surge también en la monosustitución de otros átomos), a consecuencia de lo cual los esteroides tienen un gran número de isómeros espaciales. En conjugación con la isomería estructural ésta crea una gran variedad de compuestos esteroídicos.

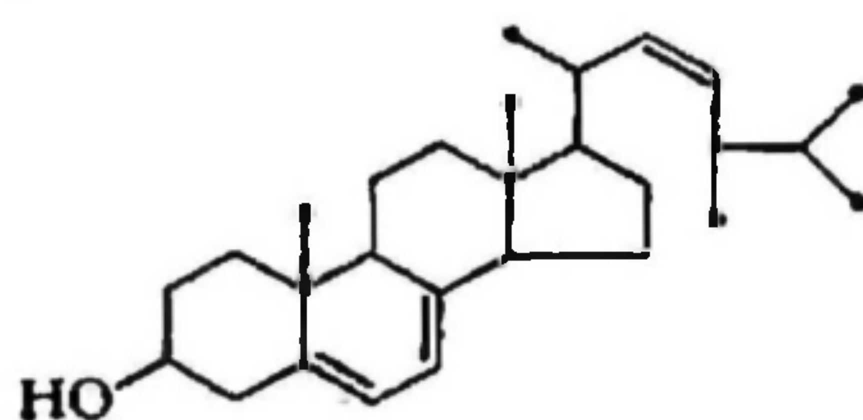
Los compuestos del tipo esteroídico están ampliamente difundidos en la Naturaleza. A los esteroides pertenecen el colesterol, que es una sustancia similar a las grasas que está presente en cada célula del organismo animal. En las células vegetales existen otros esteroides. Tienen esqueleto esteroídico los ácidos biliares, el veneno de los sapos, algunas sustancias vegetales venenosas (saponinas). Tienen naturaleza esteroídica también las

hormonas que se elaboran en el pancreas y en las glándulas sexuales.

El *colesterol* representa láminas grasosas al tacto, punto de fusión, 149 °C. Es insoluble en el agua, pero soluble en los disolventes orgánicos. Está contenido en todos los tejidos de animales y del hombre, en particular, en grandes cantidades en el cerebro, el hígado, en los riñones, y también en la sangre. La alteración del contenido normal de colesterol en la sangre del hombre (160—220 mg en 100 ml) se observa en algunas enfermedades. Una parte del colesterol entra con el alimento (particularmente en las grasas y la yema del huevo), sin embargo ~80% se sintetiza, como se ha establecido actualmente, en el mismo organismo. Por eso, la sedimentación de colesterol en las paredes de los vasos sanguíneos en la aterosclerosis, es, en primer lugar, una consecuencia del metabolismo colesterólico en el organismo y no de entrada excesiva de colesterol con el alimento.



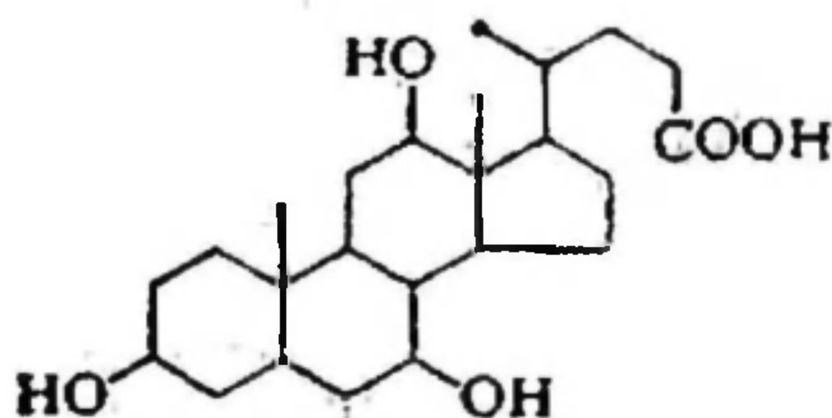
colesterol



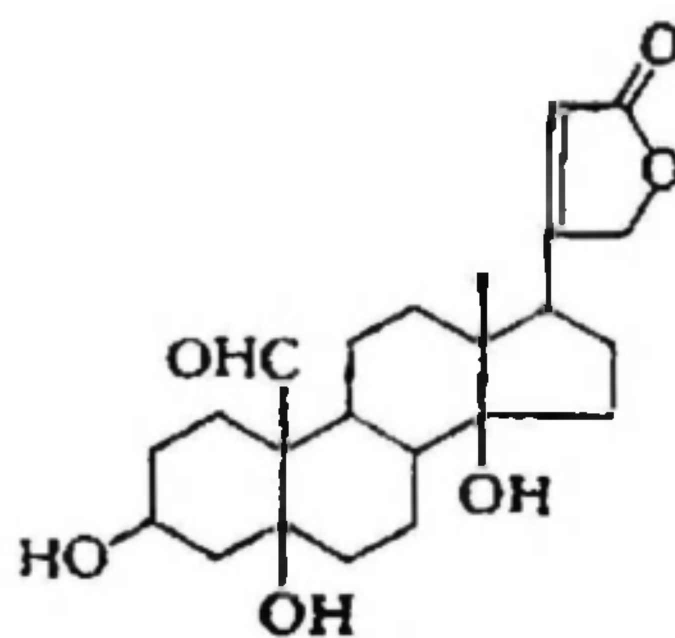
ergosterol

El *ergosterol* se diferencia del colesterol en la presencia de dos dobles enlaces complementarios y un grupo metilo. En la irradiación con luz ultravioleta éste se conviente en vitamina D_2 (los grupos metilos están designados con puntos).

El *ácido cólico* pertenece al grupo de los *ácidos biliares*, que son compuestos con esqueleto esteroídico y están contenidos en la bilis. Estas sustancias contribuyen en la asimilación de las grasas y también unen a algunos venenos y permiten la eliminación de éstos del organismo.



ácido cólico



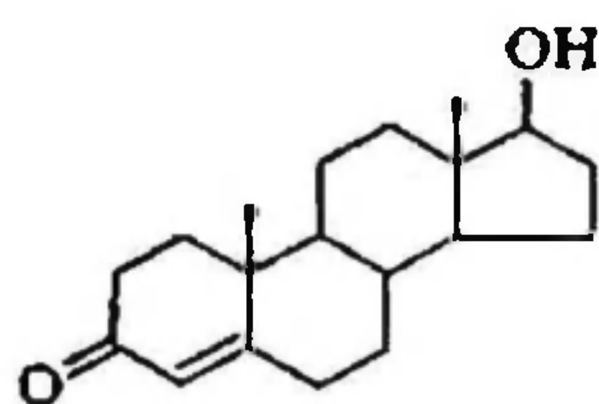
estrofantina

El *estrofantidol* es el fundamento de muchos glicósidos cardíacos que son sustancias de procedencia vegetal y venenos muy fuertes (provocan el paro cardíaco). En pequeñas dosis, estas

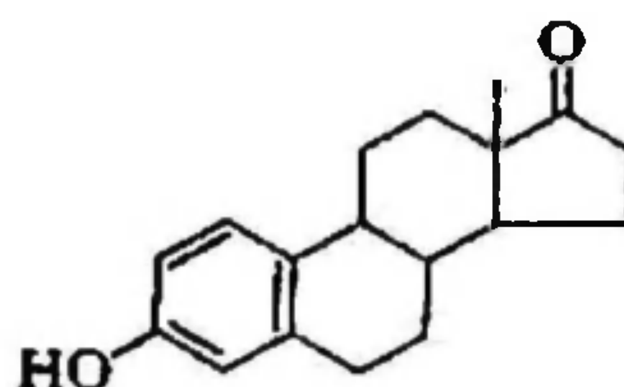
sustancias estimulan la actividad cardíaca y por ello se emplean en la medicina. En unión con el carbohidrato, la ramnosa, el estrofantidol entra en la composición de la *convalotoxina* que es un glicósido cardíaco que está contenido en la convalaria.

Una estructura similar tienen los *bufogeninas* esteroídicas que son los venenos de los sapos, y las *saponinas* que son glicósidos vegetales que poseen el poder de formar con el agua una espuma muy estable.

Las *hormonas* son sustancias que se elaboran por las glándulas de secreción interna y que son reguladores de los procesos vitales más importantes. Nosotros estudiaremos aquí algunas hormonas esteroídicas, aunque son conocidas hormonas de naturaleza polipeptídica (insulina) y de la serie aromática (adrenalina). Las hormonas esteroídicas se elaboran por la corteza suprarrenal y las glándulas sexuales. Estas regulan el crecimiento del organismo y los procesos de su envejecimiento, influyen en las funciones de reproducción y en muchos otros aspectos vitales. En adelante mostramos las fórmulas de las hormonas sexuales femenina y masculina.

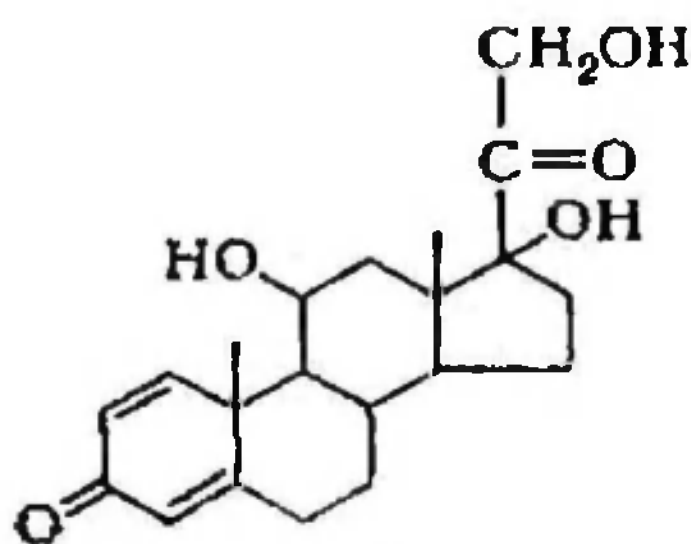


testosterona
(hormona sexual masculina)

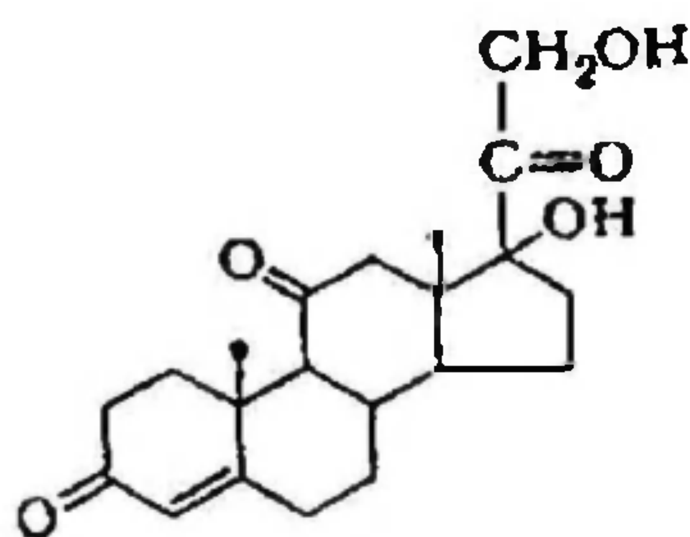


estrona
(hormona sexual femenina)

La *cortisona* es una de las 20 hormonas elaboradas por la corteza suprarrenal. Regula el metabolismo de los carbohidratos, se emplea en el tratamiento de muchas enfermedades graves (reumatismo, asma bronquial, procesos de inflamación y enfermedades alérgicas). La cortisona se obtiene sintéticamente a partir de compuestos esteroídicos más accesibles, por ejemplo, el colesterol o solasodol (éste último se extrae de las plantas "dehierbamora"). También se obtienen sintéticamente análogos de la cortisona, por ejemplo, la *prednisolona.*



prednisolona



cortisona

CAPÍTULO 23

Compuestos de alto peso molecular

§ 182. Clasificación. Enlace de la estructura y las propiedades. En los capítulos anteriores, más de una vez se mencionan diferentes compuestos orgánicos, que se diferencian por el gran tamaño de sus moléculas; a éstos pertenecen: el caucho, las proteínas y los polisacáridos. Similares compuestos con masas moleculares desde varios miles hasta millones recibieron el nombre de compuestos *de alto peso molecular* (*polímeros*). Algunos de éstos realizan funciones importantes en los organismos vivos, sobre lo cual ya se ha hablado. En la actualidad se ha aprendido a sintetizar muchos compuestos de alto peso molecular diferentes, que han hallado utilidad en la preparación de diferentes materiales: plásticos, fibras y de elastómeros. Para estos materiales son de gran importancia las *propiedades* físico-químicas: su resistencia, elasticidad, la resistencia al calor y otras. Como resultado del estudio de los compuestos de alto peso molecular se ha establecido, que las propiedades físico-mecánicas de éstos dependen ante todo de la *forma de las moléculas*, y la composición química juega el papel de subordinado.

Por la forma de la molécula se diferencian dos tipos extremos de polímeros: los lineales (filiformes) y los tridimensionales (voluminosos, globulosos). Existen también muchos polímeros que ocupan posiciones intermedias entre estos tipos extremos.

Las particularidades características de los polímeros lineales son la capacidad de éstos de formar fibras y películas resistentes, una gran elasticidad, capacidad de disolverse y, al elevar la temperatura, de fundirse. Los representantes típicos de los polímeros lineales, son el caucho y sus análogos sintéticos, las fibras poliamídicas.

Los polímeros tridimensionales no se funden, no se disuelven, son mucho menos elásticos, que los polímeros lineales, a menudo son hasta frágiles. En estos polímeros, propiamente hablado, pierde su sentido el concepto de la molécula y masa molecular: cada objeto de un polímero tridimensional es una molécula gigante. El nombre de "reticulados" que con frecuencia se les da, recuerda que los polímeros lineales pueden convertirse en tridi-

mensionales, formando de las cadenas lineales una red espacial de macromoléculas. Precisamente este proceso transcurre en la vulcanización del caucho. Otros representantes típicos de los polímeros tridimensionales son las resinas de fenol-formaldehído y las gliftálicas.

Claramente, no sólo la forma, sino también la *naturaleza química* de las macromoléculas unfluye sobre las propiedades fisicomecánicas del material polímero. Si entre las macromoléculas de un polímero lineal no surge una interacción considerable (esto significa, que en la macromolécula no existen grupos polares que interaccionen fuertemente unos con otros), entonces las macromoléculas pueden moverse fácilmente unas respecto a otras, y el material correspondiente resulta dúctil. Así son el caucho no vulcanizado, el polietileno (en particular, al calentarlo). La elasticidad de estos materiales es limitada. A medida que crece la interacción entre las macromoléculas del polímero lineal (o sea, a medida que se acumulan grupos polares interaccionantes unos con otros en el polímero) las propiedades de éste gradualmente se asemejan a las propiedades del polímero tridimensional. Precisamente asi van las cosas en caso de la celulosa, donde las macromoléculas lineales están fuertemente unidas unas con otras por enlaces de hidrógeno. Este mismo resultado puede alcanzarse "entrecruzando" químicamente las macromoléculas lineales.

En dependencia de la composición de la cadena principal se diferencian los polímeros de *cadena carbonada* (la cadena del polímero consta sólo de átomos de carbono) y la *cadena heterogénea* (en la composición de la cadena del polímero entran átomos de diferentes elementos). Una clase importante forman los polímeros *semiorgánicos*, en los cuales conjuntamente con los elementos organógenos comunes entran átomos de otros elementos: silicio, fósforo, boro, titanio y otros.

Los compuestos de alto peso molecular surgen como resultado de la unión de una gran cantidad de moléculas de sustancias de bajo peso molecular, los monómeros. Esto puede realizarse por método de polimerización o por la policondensación. En correspondencia con los métodos de obtención los polímeros se dividen en polímeros de adición o simplemente polímeros y polímeros de condensación.

COMPUESTOS DE ALTO PESO MOLECULAR. POLIMEROS

§ 183. Reacción de polimerización. Las reacciones de polimerización consisten en la adición de un gran número de moléculas de monómeros unas a otras. Estos pueden representarse condicionalmente por el esquema



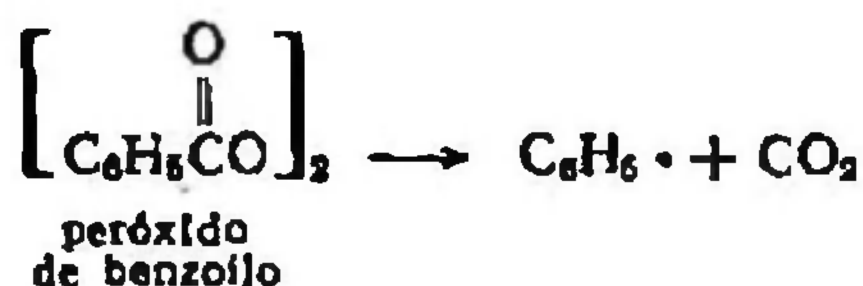
$$nM \longrightarrow M_n$$

donde M es la molécula del monómero; M_n es la molécula del polímero (macromolécula); n es el número de unidades monómeras en la macromolécula (índice de polimerización).

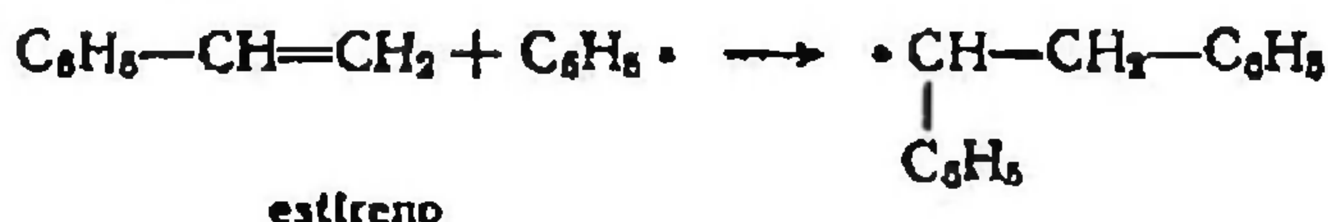
Las *reacciones de polimerización* transcurren mediante la adición a los enlaces múltiples o por medio de la apertura de los ciclos. Para eso es suficiente que en el monómero se encuentre un agrupamiento reactivo.

A la reacción en cadena le da un choque algún *iniciador*. Con frecuencia sirven de iniciadores aquellas sustancias que fácilmente se descomponen en radicales libres. Este radical convierte la molécula del monómero en una forma radical y con esto da impulso para comenzar la reacción de polimerización en cadena (*polimerización radical*). Así, por ejemplo, el estireno bajo la acción del peróxido de benzoílo se transforma en el poliestireno.

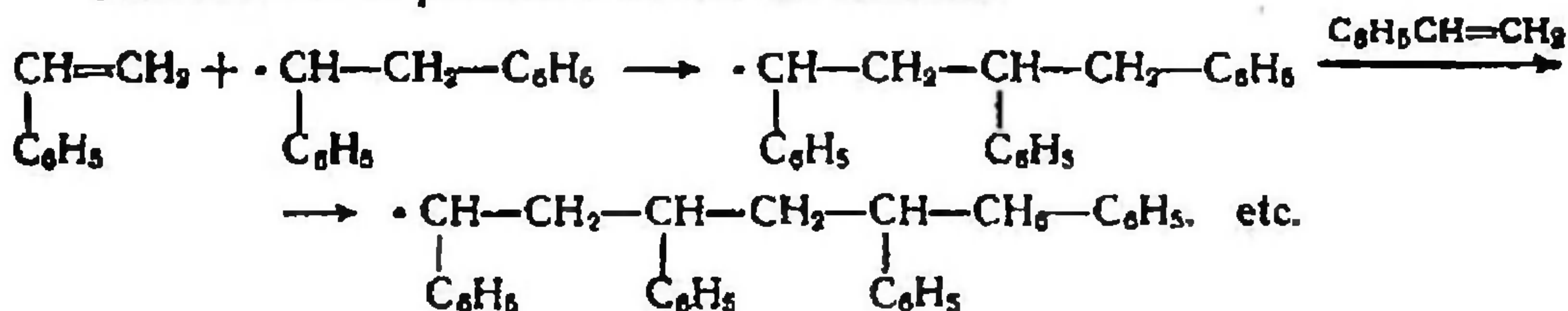
Formación del iniciador:



Inicio de la cadena:



Proceso de la polimerización en cadena:



La polimerización en cadena transcurre con gran velocidad, hasta a bajas temperaturas. Algunas veces la velocidad de la polimerización es tan alta que la reacción transcurre en forma de explosión. Los productos intermedios de la polimerización, son particularmente inestables. En nuestro ejemplo éstos son radicales, pero pueden ser también iones. El crecimiento de la cadena después de la iniciación primaria de la reacción continuará hasta que todo el monómero no se agote o que ocurra la ruptura de la cadena.

Además de las reacciones de polimerización radicales, están conocidas otras que ocurren por el *mecanismo iónico*: las partículas activas de éstas pueden ser iones positivos (polimerización catiónica) o positivos (polimerización aniónica).

Los monómeros que se polimerizan por uno de los mecanismos, pueden resultar inertes en las condiciones en que se realiza

la polimerización por otro mecanismo. Así, por ejemplo, el estireno se somete a la polimerización catiónica pero no a la anionica. El metilmetacrilato, por el contrario, se polimeriza por el mecanismo aniónico, y no por el catiónico. En las condiciones de la polimerización radical ambos monómeros poseen aproximadamente igual actividad.

Se conoce no sólo la polimerización en cadena, sino también la escalonada. Como ejemplo puede servir la polimerización de isobutileno en presencia del ácido sulfúrico (véase la pág. 92).

Una gran importancia en la técnica tiene la *polimerización conjunta* de las mezclas de los monómeros: éste proceso se denomina copolimerización. Variando la composición de las mezclas de los monómeros pueden regularse precisamente las propiedades de los materiales a obtener; estos ejemplos se muestran en adelante.

§ 184. Poliolefinas. Una singular importancia ha alcanzado la polimerización de las olefinas, en la cual se forman valiosos materiales de alto peso molecular.

Las primeras observaciones relacionadas con la "compactación" de las olefinas pertenecen a A. M. Bútlerov. El, en particular, describió la obtención del dímero del isobutileno y señaló que este proceso puede continuar adelante con la adición de la tercera y las posteriores moléculas. Realizar la polimerización de las olefinas con la formación de productos polímeros sólidos, sólo se hizo posible mucho más tarde, en los años 40—50 de nuestro siglo.

La más simple de las olefinas, el etileno, puede polimerizarse por diferentes métodos: bajo la presión de 1200 a 1500 kgf/cm^2, iniciando la polimerización con el oxígeno o con peróxidos orgánicos (el *polietileno de presión alta*), a baja presión sobre catalizadores organometálicos, que son mezclas de alquilaluminios con sales de titanio (el *polietileno de baja presión*):



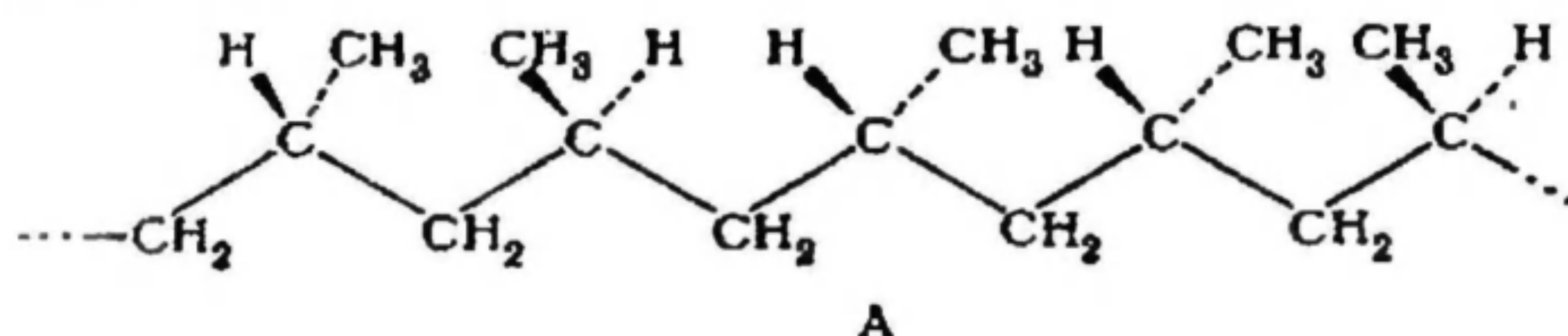
$$CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\cdots$$

El *polietileno* es en realidad un hidrocarburo saturado con una masa molecular de 20 mil hasta un millón. Es un material transparente, que tiene una alta estabilidad química, temperatura de reblandecimiento de 100 a 130 °C, un límite de resistencia a la tracción de 120 a 340 kgf/cm^2, una baja conductivilidad térmica y eléctrica. El polietileno se utiliza como aislante de los cables eléctricos y en preparación de las películas transparentes. Estas se emplean como material de embalaje, y en lugar de cristal para tapar las plantas en los invernaderos. Del polietileno se producen también vasijas y otros utensilios.

El *polipropileno* se obtiene del propileno de modo similar al polietileno. Durante mucho tiempo se consideraba que en la polimerización del propileno podían obtenerse sólo productos en

forma de aceites. Cuando se aprendió a realizar la *polimerización estereoespecífica* del propileno (véase en adelante) resultó que se obtenía un material transparente con temperatura de reblandecimiento de 160 a 170 °C, con un límite de resistencia a la tracción de 260—500 kgf/cm², y que posee buenas propiedades electroaislantes. Haciendo pasar a presión un fundido de polipropileno a través de hileras, se obtienen hilos de la fibra polipropilénica. Esta fibra posee una gran resistencia y estabilidad química. De ella se preparan cuerdas, redes de pescar, telas de filtrar. El empleo de la fibra de polipropileno en la industria textil está algo limitado por su ausencia de afinidad a los colorantes corrientes. Sin embargo, últimamente han aparecido colorantes que tienen estos polímeros en masa.

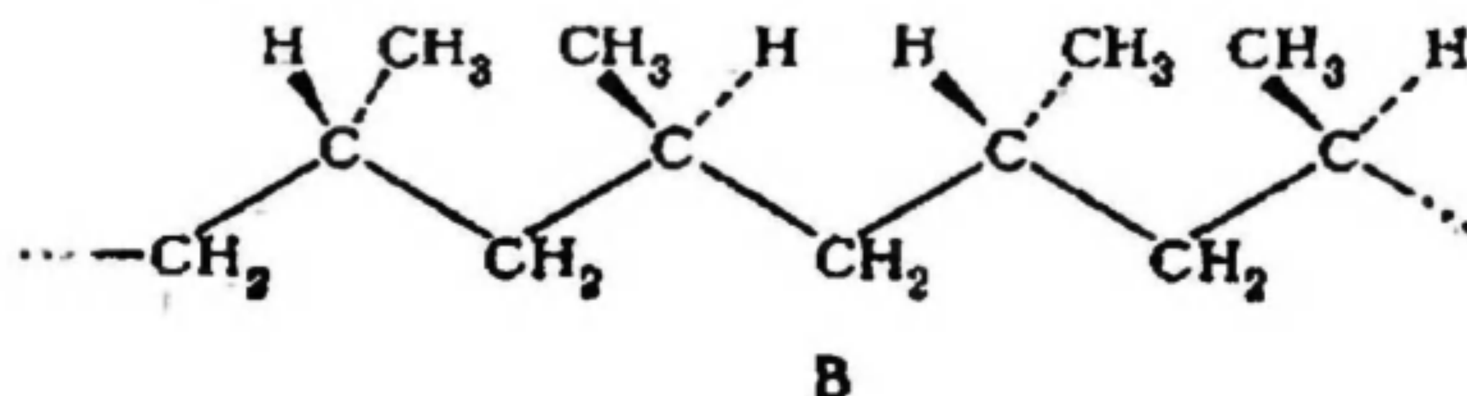
La esencia de la polimerización estereoespecífica del propileno reside en la creación de una estructura espacial severamente ordenada de la cadena lineal del polímero. En la polimerización en la cadena del polímero surgen *átomos de carbono asimétricos*. La configuración de éstos puede alternarse en desorden, como en el *polipropileno atáctico*:



A

En la fórmula A, la cadena principal de la macromolécula (los grupos $-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ que se alternan) se representa condicionalmente descansando sobre el plano del papel [1]), y el hidrógeno y el grupo CH_3 es necesario representárselos sobresaliendo por ambos lados de este plano. En el polipropileno atáctico los grupos CH_3 y los átomos de hidrógeno se disponen ya "bajo el plano" (línea de trazos), ya "sobre el plano" (línea gruesa) sin ninguna regularidad.

En la polimerización estereoespecífica surgen estructuras ordenadas espacialmente, en particular, el *polímero sindiotáctico* B, que tiene la siguiente estructura espacial:

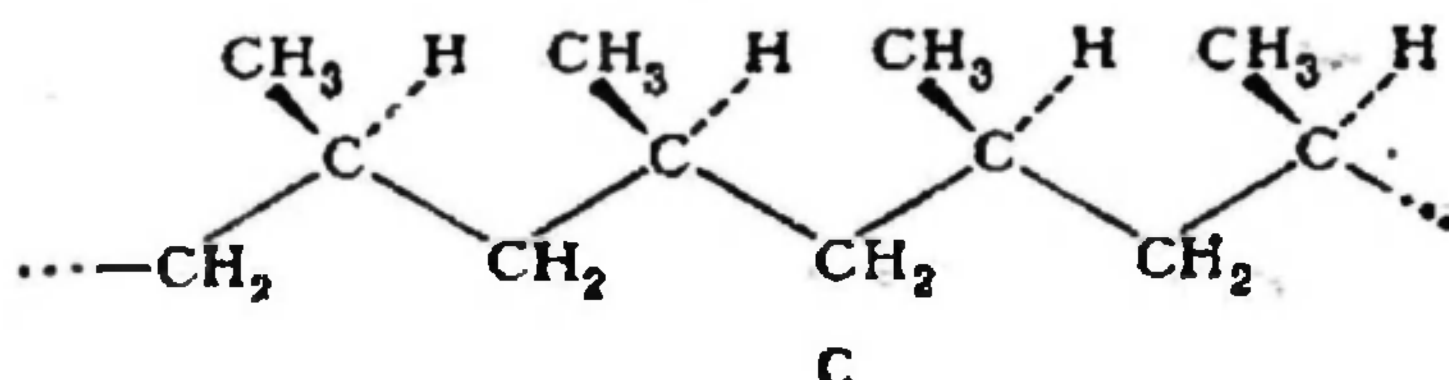


B

[1]) Esto no es exacto por completo, ya que en la realidad la cadena principal forma una espiral espacial.

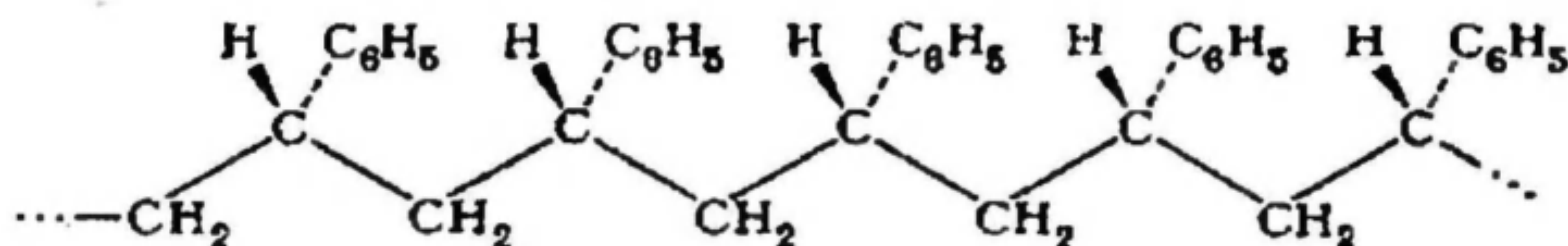
La particularidad característica del polímero sindiotáctico es la alternación regular de la posición espacial de los sustituyentes H y CH_3: cada uno de los grupos se hallan por un lado del plano del dibujo en cada segunda unidad.

En el *polímero isotáctico* C, todos los grupos iguales (CH_3) se encuentran por un lado del plano del dibujo ("hacia nosotros"), y todos los átomos H, por el otro ("de nosotros"):

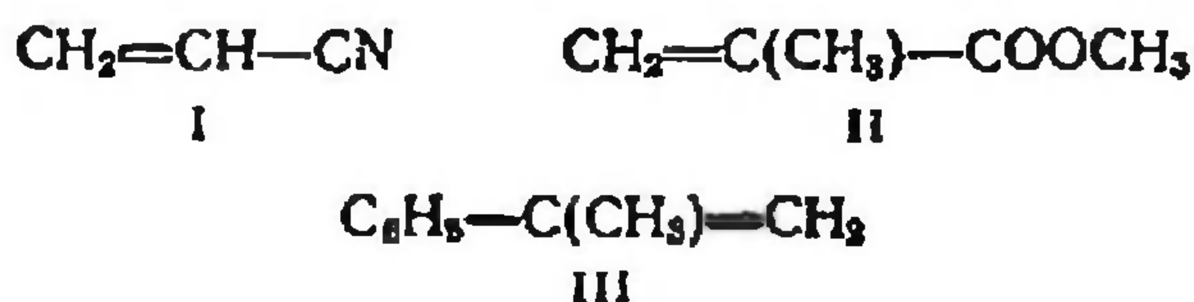


Son precisamente los polímeros isotácticos estereorregulares los que poseen las propiedades fisicomecánicas más valiosas.

Los polímeros isotácticos se obtienen también a partir del estirano. La estructura del poliestireno isotáctico es la siguiente:

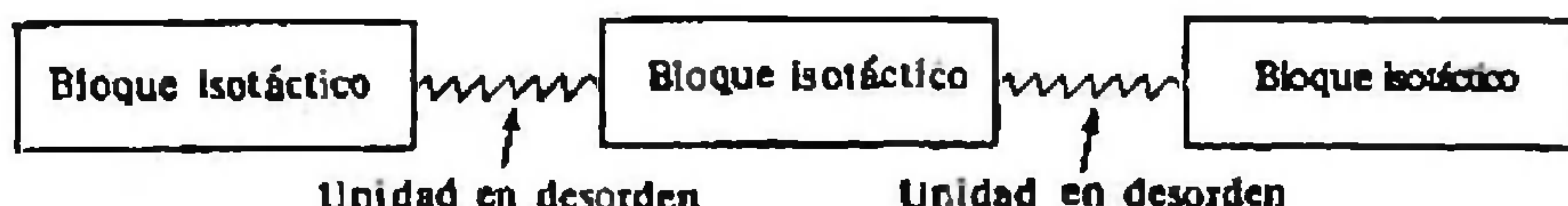


El *poliestireno* es un material transparente incoloro, muy conocido en forma de diferentes objetos de "cristal orgánico". La temperatura de reblandecimiento del poliestireno atáctico es $\sim 85\,°C$, y la del poliestireno isotáctico es de $230\,°C$, lo que permite utilizar a éste último a más altas temperaturas. Un gran uso tienen también los copolímeros del estireno con otros monómeros: el acrilonitrilo I, el metacrilato de metilo II, el α-metilestireno III:



Los copolímeros tienen los índices fisicomecánicos más altos que el poliestireno puro. Particularmente valioso poliestireno resistente al impacto, se obtiene por el método de *polimerización en bloque*, como resultado de la cual los tramos (bloques), que surgen mediante la polimerización de un monómero, se alternan con los bloques del otro monómero. Utilizando el método de la *polimerización en bloque estereorregular*, puede alcanzarse el mismo resultado, sin utilizar la mezcla de monómeros: el polímero en bloque estereorregular surge de un monómero, donde los bloques son tramos que se diferencian no por la composición, sino por la estructura espacial. En adelante se muestra el esquema de un

polímero en bloque estereorregular, compuesto por bloques isotácticos, separados por tramos de la cadena de una estructura espacial desordenada:



En dependencia de la extensión de los bloques, la repitición y magnitud de los tramos desordenados, pueden cambiar las propiedades del polímero. Es conocido, en particular, que los tramos cristalinos ordenados del polímero, condicionan su resistencia y los desordenados amorfos, la elasticidad. Para obtener un material con propiedades prefijadas, es necesario crear la proporción correspondiente entre las partes cristalinas y amorfa. Es interesante, que de un modo completamente análoga se presenta esta situación en los metales: la resistencia y la elasticidad también dependen del grado de cristalinidad.

§ **185. Polímeros vinílicos.** Además de los hidrocarburos, son capaces de polimerizarse muchos otros compuestos con doble enlace, que se denominan *monómeros vinílicos*. La fórmula general de éstos es $CH_2=CH-X$, donde X es cloro, CN, $COOCH_3$, etc. La fórmula de los polímeros que se obtienen es la siguiente:



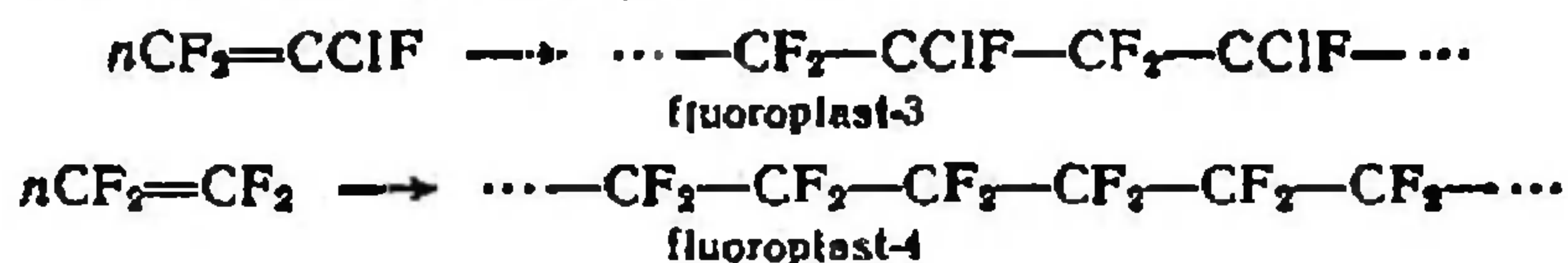
$$\cdots-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

De los polímeros de este tipo una especial importancia la tiene el policloruro de vinilo (X=Cl). La producción de este material comenzó a finales de los años 30 y hasta finales del año 1965, ésta ocupó el primer lugar por el volumen de producción. Ahora al primer lugar ha pasado el polietileno, sin embargo el policloruro de vinilo como antes se produce en cantidades inmensas; alrededor del 20% del volumen total de la producción de materiales sintéticos.

El *cloruro de polivinilo* es un material resistente, termoplástico, con una masa molecular de 300 a 400 mil. A temperatura normal es un material sólido, no obstante, puede volverse suave y flexible, mezclándolo con disolventes no volátiles, nombrados *plastificantes*, que son los ésteres de los ácidos ftálicos o fosfóricos, por ejemplo, el ftálico de dibutilo y de diacrilo, el fosfato de tricresilo y otros. Del policloruro de vinilo plastificado se preparan láminas flexibles (para el recubrimiento de los pisos y el revestimiento de las paredes), películas, piezas estampadas por compresión, se emplea para la producción de cuero artificial y guantes de protección. Del cloruro de polivinilo rígido, no plastificado se producen tuberías (éstas no se someten a la corrosión

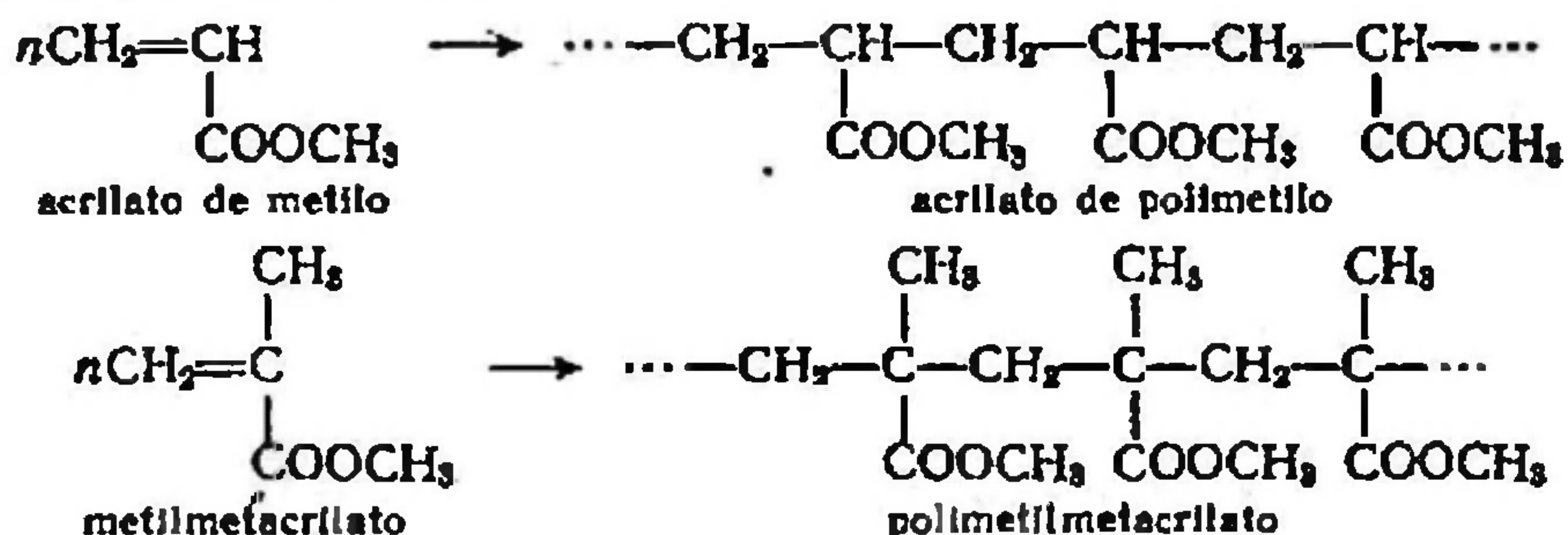
y reemplazan a las plúmbicas en la producción de aparatos químicos), piezas de las puertas y ventanas. En la electrotécnica el cloruro de polivinilo se utiliza para la aislación de cables y para la producción de piezas de aparatos. Se producen también juguetes, artículos deportivos y de oficina, manteles y cortinas. Del cloruro de polivinilo pueden obtenerse también fibres. Esta es una de las fibras sintéticas más baratas. Se emplea para la elaboración de tejidos de filtración técnica, redes de pescar, artículos de punto, y ropa sanitaria (fibra clorada). Empleando un tratamiento especial, el cloruro de polivinilo, puede obtenerse en forma de un material poroso semejante a la esponja, que es la espuma sintética del *cloruro de polivinilo.* De este se preparan el cuero artificial, los forros de las alfombras, y el recubrimiento de los pisos.

Gran importancia han alcanzado, gracias a su termorresistencia y estabilidad química, los polímeros de los *etilenos fluorados*: del trifluocloroetileno plásticos fluocarbúricos (fluoroplast-3) y del tetrafluoretileno (fluoroplast-4):

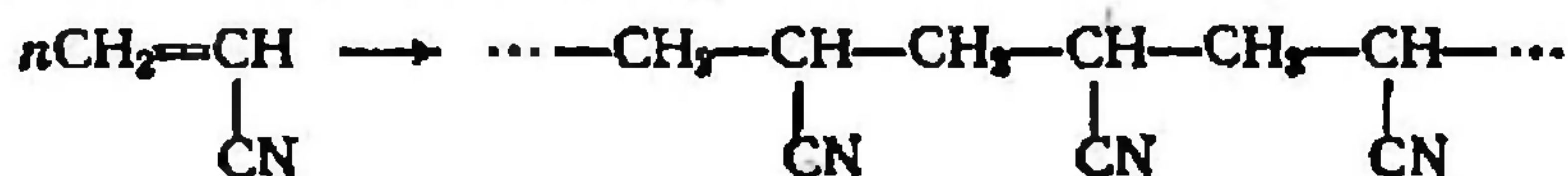


Los plásticos fluorocarbúricos por su poca actividad química, se asemejan a los metales nobles; sobre ellos no actúan los ácidos concentrados, los oxidantes, las soluciones alcalinas acuosas, y ninguno de los disolventes orgánicos corrientes. Estos polímeros pueden trabajar a temperaturas de 250 a 300 °C y tienen un valor importante en muchas ramas de la técnica nueva.

Se utilizan ampliamente el *polimetilacrilato* y el *polimetilmetacrilato*, obtenidos a partir de los ésteres de los ácidos no saturados: acrílico y metacrílico. Estos monómeros también pertenecen a los vinílicos. De éstos se obtiene el "cristal orgánico" que es afín al poliestireno:

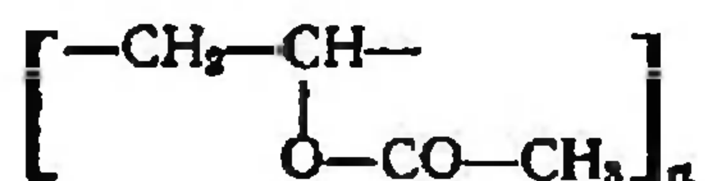


Se obtienen materiales valiosos en la polimerización del nitrilo del ácido acrílico (acrilonitrilo):

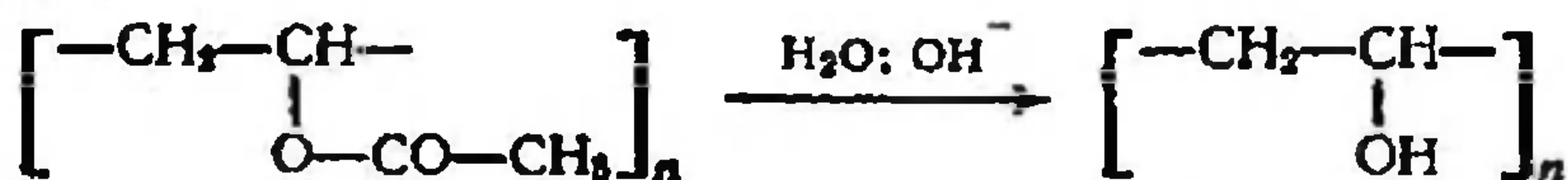


Del poliacrilonitrilo se elabora la fibra nitrón, la lana artificial. Esta fibra puede obtenerse mediante la *hilatura en seco*, que es el extrusionamiento de una solución de poliacrilonitrilo en la dimetilformamida a través de hileras calentada hasta 120—130 °C en un pozo con aire caliente (180—250 °C). En éste se evapora el disolvente y se forma el hilo. Un método más difundido es el de *hilatura en húmedo*, que consiste en que la solución del polímero después de las hileras entra en un baño de precipitación (mezcla del disolvente con el agua). El hilo que se obtiene se emplea para la elaboración de punto, de trajes y de telas técnicas.

De monómeros sirven también los éteres y ésteres del alcohol vinílico (véase §§ 77 y 108), por ejemplo, el acetato de vinilo, que da un polímero de estructura:



El *acetato de polivinilo* se emplea en la elaboración de lacas, gomas de pegar, y con él se tratan las telas para comunicarles la inarrugabilidad. En la hidrólisis en presencia de una pequeña cantidad de álcali, del acetato de polivinilo se obtiene el *alcohol polivinílico*:



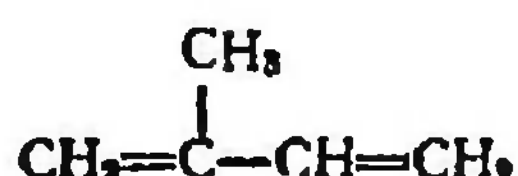
A diferencia de otros polímeros, el alcohol polivinílico, debido a la presencia de los grupos hidroxilos se disuelve fácilmente en el agua, pero es insoluble en los disolventes hidrocarbúricos orgánicos. El alcoholpolivinílico se emplea para obtener la fibra sintética "vinol". Gracias a la presencia de grupos hidroxilos libres en esta fibra pueden introducirse radicales de distintos ácidos carboxílicos, que le transmiten el *polímero modificado* que se obtiene, propiedades de permutadores de iones, de bactericidas y otras propiedades necesarias. Una propiedad valiosa de la fibra vinílica, es su higroscopicidad, y las películas del alcohol polivinílico se caracterizan por su poca penetrabilidad al gas.

§ 186. Caucho natural y sintético. El caucho natural es una masa amorfa elástica obtenida del jugo lácteo (*latex*) de las plantas caucheras. La cauchera más conocida es el árbol de hevea, que proviene de los bosques tropicales del Brasil. Una cantidad menor está contenida en una serie de otras plantas, predominantemente en las tropicales. En el siglo XVIII las muestras de caucho fueron traídos a Europa, pero este material no encontró un uso particular. Sólo en el año 1823 el irlandés McIntosh descubrió un método de impregnación de las telas con caucho y se comenzaron a elaborar de estas telas capas impermeables: el nombre de este inventor lo lleva hasta nuestros días las capas cau-

chotadas. La calidad de este tipo de capas no era muy alta: en días calurosos el caucho impregnante se hacía pegajoso, y en el invierno se volvía duro y frágil.

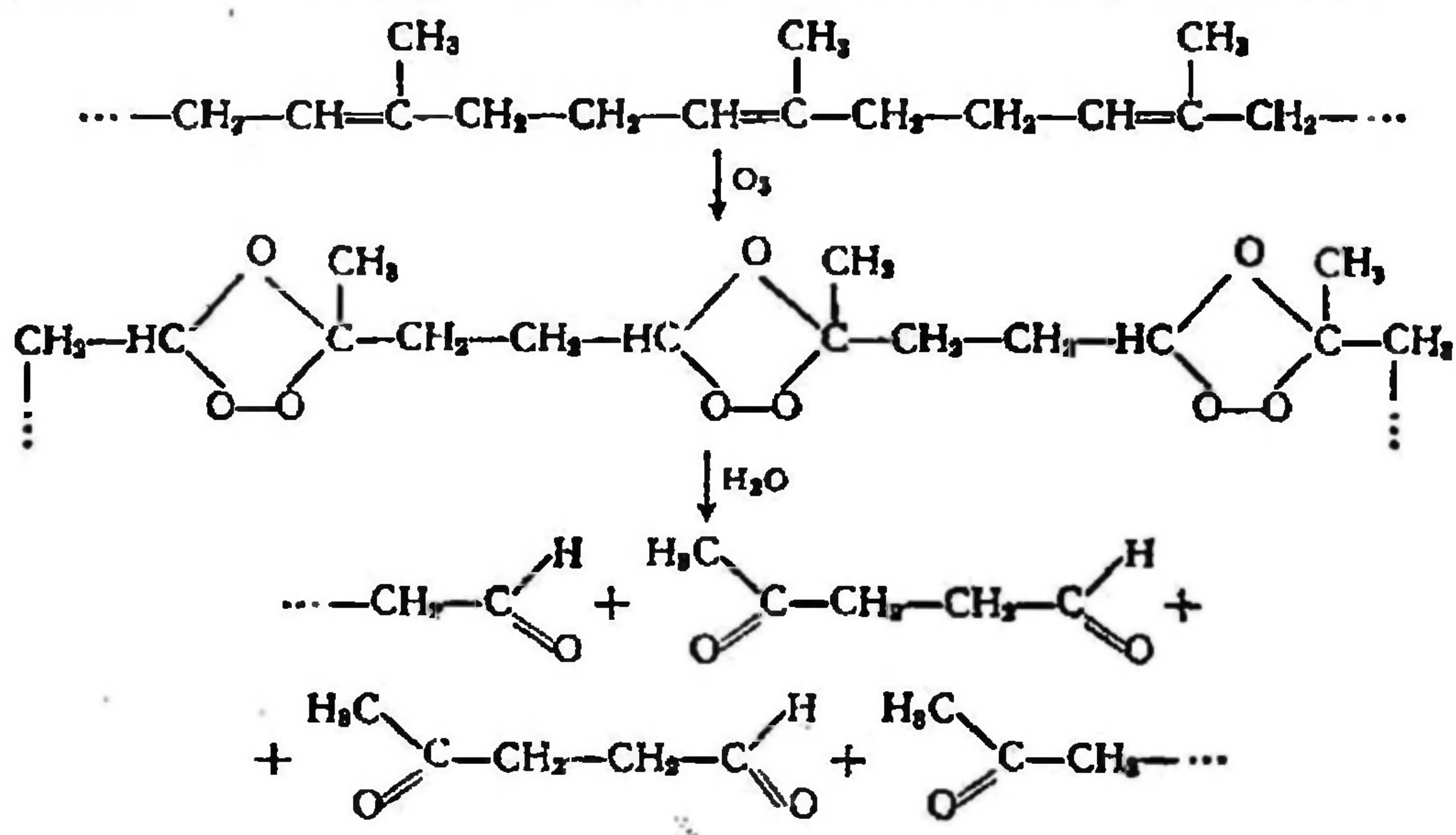
La historia de la utilización industrial del caucho comenzó en el año 1839, cuando se aprendió a transformar el caucho bruto tratándolo con azufre (vulcanización) en *resina*, que es un material en que la propiedad más valiosa es la elasticidad (flexibilidad). Desde este tiempo comenzó un rápido crecimiento de la utilización industrial del caucho. Las cantidades mayores de éste rápidamente comenzaron a emplearse en la industria automovilística, en el segundo lugar se encuentra la industria electrotécnica y la producción de diferentes artículos técnicos de goma.

Al estudiar las propiedades químicas del caucho fue establecido que éste era un compuesto típico no saturado: el caucho adiciona el bromo, el bromuro de hidrógeno y también se somete a la hidrogenación catalítica. En la destilación en seco, o sea, al calentar sin entrada de aire, el caucho se descompone con la formación del hidrocarburo diénico, isopreno (2-metilbutadieno-1,3):



La base de las representaciones sobre la estructura del caucho fue puesta por Garries (1909—1912), utilizando para estos fines la *reacción de ozonólisis*. Hasta el momento esta reacción se emplea con frecuencia por los químicos para la investigación de compuestos no saturados.

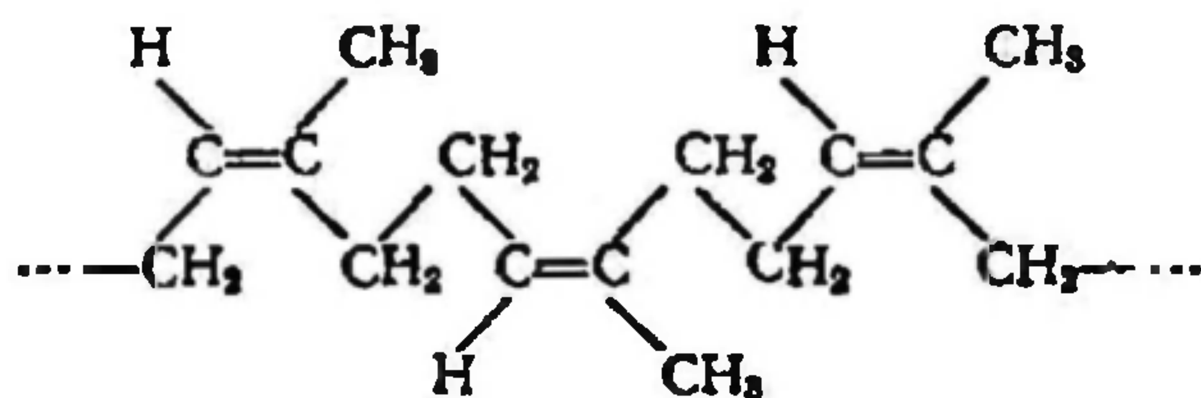
En el ozonólisis del caucho, Garries obtuvo el aldehído levulínico $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CHO$. Esto demuestra que el caucho es un polímero lineal, en el cual las moléculas del isopreno están unidas entre sí según el esquema de adición en posición 1,4:



El caucho natural es una mezcla de *homólogos polímeros*, o sea, moléculas con diferentes masas moleculares, desde 50 mil hasta 3 millones. La masa fundamental está compuesta por fracciones con una masa molecular mayor de un millón.

La aptitud del isopreno de polimerizarse bajo la acción de los rayos ultravioleta y de los reactivos químicos era conocida ya a finales del siglo pasado. Naturalmente, que no hubo carencia en las tentativas de reproducir el caucho natural por medio de la polimerización del isopreno. Sin embargo, durante más de 50 años estos intentos no condujeron al éxito. La causa se esclareció sólo en los últimos decenios, después de determinación de todas los detalles de la estructura del caucho.

El caucho natural es un polímero lineal del isopreno, que posee no sólo una estructura severamente regular, sino también una configuración determinada en el doble enlace. El caucho tiene una estructura de 1,4-polisopropeno con una configuración *cis* de la cadena del polímero:

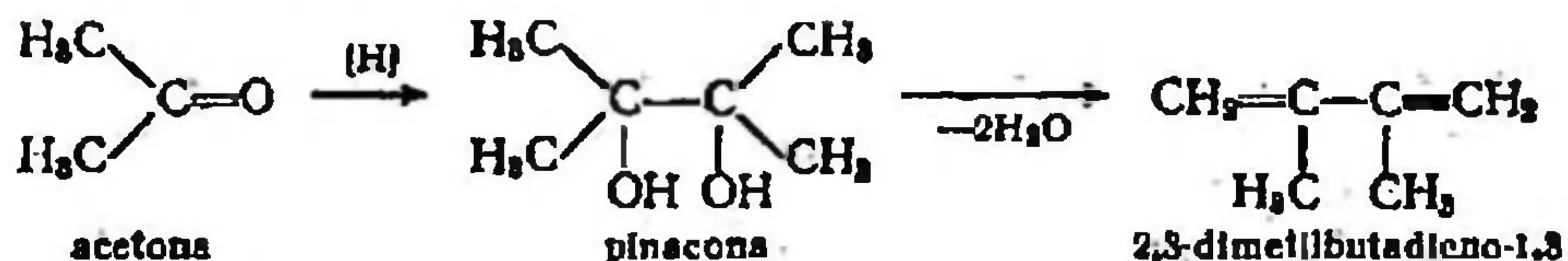


La dificultad de la reproducción del caucho natural reside en que es necesario construir sintéticamente esta cadena severamente regular (sin ramificaciones) de configuración *cis*.

Como ya hemos mencionado, el parentesco evidente del isopreno con el caucho produjo innumerables intentos de obtener caucho mediante la polimerización del isopreno. Por primera vez les fue posible obtener una masa similar al caucho del isopreno, a los científicos I. I. Ostromíslenski y S. V. Lébedev (año 1906). La calidad del material polímero obtenido por ellos resultó, sin embargo, completamente insatisfactorio. También resultó evidente, que aun después de la creación del material de calidad, fuera necesario superar una nueva dificultad: todavía en aquellos tiempos no se sabía obtener isopreno barato en grandes cantidades. Esto hizo que los científicos dirigieran su pensamiento hacia la vía del estudio de la polimerización de dienos más accesibles.

Ya a principios del nuestro siglo I. O. Kondakov determinó que el homólogo del isopreno, el 2,3-dimetilbutadieno-1,3 era capaz en la polimerización de producir una masa similar a la del caucho. El descubrimiento de Kondakov fue empleado en Alemania en los años de la primera guerra mundial; el 2,3-dimetil-

butadieno-1,3 se obtenía de la acetona:

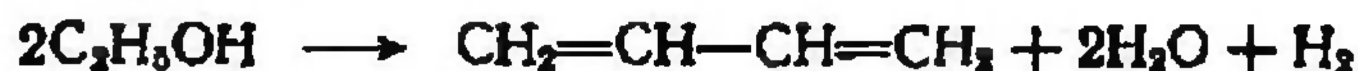


La calidad del "metilcaucho" obtenido en la polimerización era mala. Los neumáticos hechos de éste funcionaban sólo 3000 km contra 16 000 km que funcionaban los neumáticos de caucho natural; las cámaras se estropeaban a los pocos cientos de kilómetros. A la vez que expiró la tirante situación bélica, la producción de este tipo de caucho sintético fue interrumpida.

En la URSS en las investigaciones por el estudio de la polimerización de los hidrocarburos diénicos se ocupaba S. V. Lébedev. En el año 1926, el Soviet supremo de la economía nacional de la URSS convocó un concurso internacional para la elaboración de un método de obtención del caucho sintético; después de casi dos años de intenso trabajo, el grupo de químicos bajo la dirección de Lébedev presentó al Jurado del concurso, conforme a las condiciones, 2 kg de caucho sintético y la descripción del método de su obtención.

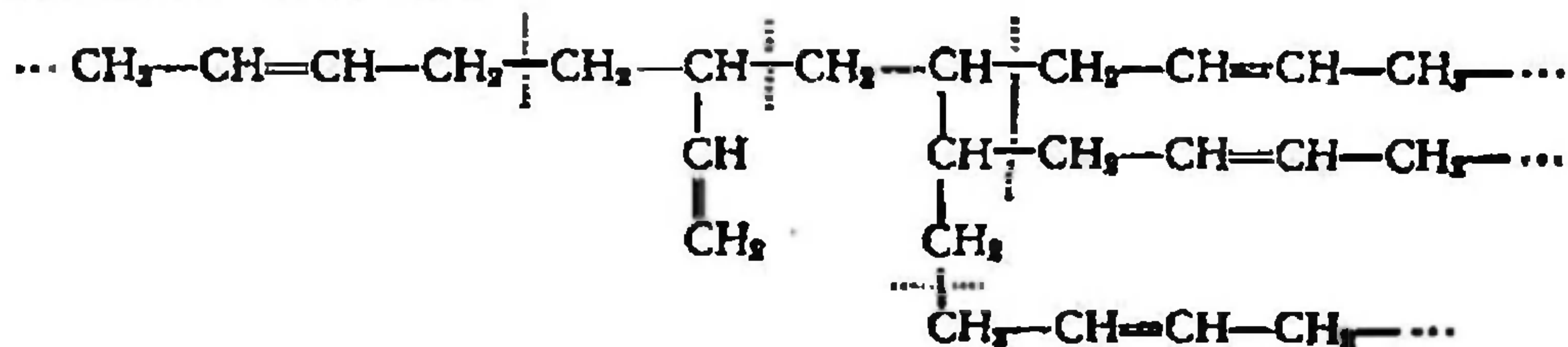
El trabajo de Lébedev obtuvo en el concurso el primer y único lugar. El método por él propuesto se decidió poner en base del proyecto de la primera en el mundo gran fábrica de producción del caucho sintético. Ya en el año 1931 en una fábrica experimental se obtuvieron los primeros 260 kg de caucho sintético, y al cabo del año entraron en explotación dos fábricas de caucho sintético.

Como materia prima en la obtención del caucho sintético por el método de Lébedev, sirve el alcohol etílico. Bajo la acción de un catalizador elaborado por Lébedev (mezcla de óxidos de aluminio, cinc, y algunos otros metales), se verifica una simultánea deshidratación y deshidrogenación del alcohol etílico con la formación del butadieno:



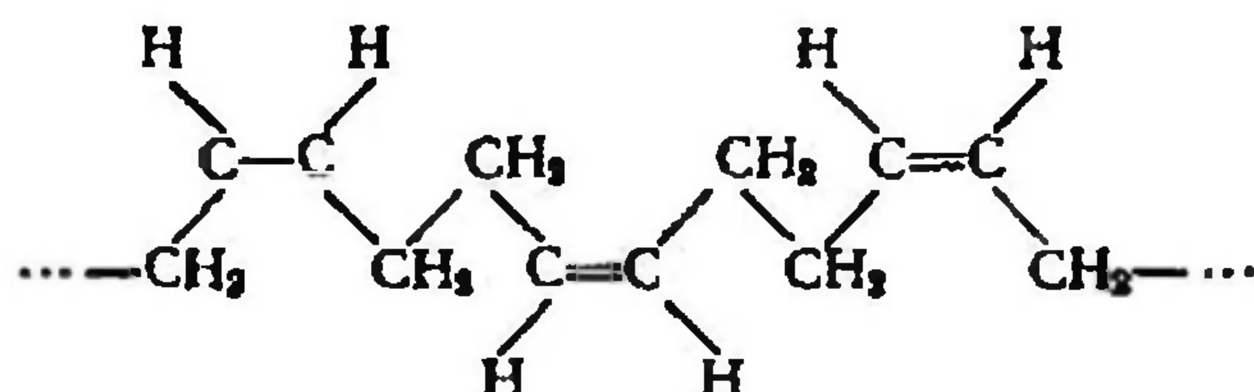
$$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2$$

El butadieno se purifica del alcohol etílico que no ha reaccionado y de innumerables productos secundarios y se somete a la polimerización bajo la acción del sodio metálico. La polimerización ocurre no sólo en la posición 1,4 sino también en la posición 1,2, por eso se obtiene no una macromolécula severamente lineal, sino ramificada:



Las unidades monómeras del butadieno están separadas unas de otras por puntos.

Tan sólo en los años de la postguerra se aprendió a realizar la polimerización 1,4 estereoespecífica (o sea, que conlleva a la creación de la forma espacial severamente ordenada) del butadieno bajo la acción de los catalizadores organometálicos. Esto permitió mejorar notablemente la calidad del caucho sintético butadiénico. El caucho butadiénico estereorregular tiene, al igual que el isopreno natural, una cadena polímera de configuración *cis*:



En la actualidad ha cambiado también la base de materia prima para la industria del caucho sintético. En lugar de gastar materia prima alimenticia (grano, y patata) para la producción del alcohol etílico inicial, éste comenzó a sintetizarse del etileno o a obtenerse de los productos de la hidrólisis de la madera. Cada vez más ampliamente se utiliza también el paso directo del butano y el butileno (gases del craqueo del petróleo) al butadieno mediante la deshidrogenación.

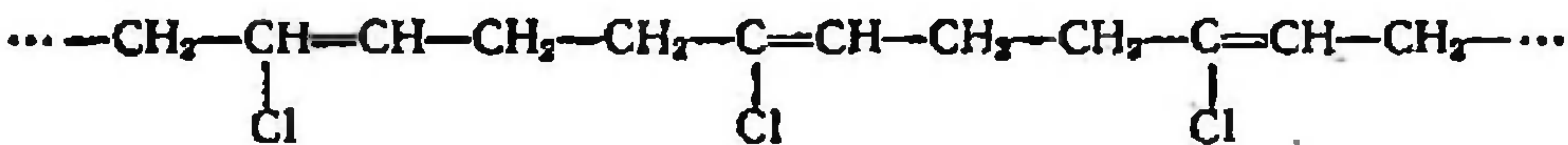
En los países que no disponen de petróleo, por ejemplo, en Alemania, la producción del butadieno fue organizada sobre la base del carbón a través del aldehído acético o del butadiol-1,4.

El caucho butadiénico sintético, fue el primer caucho, cuya producción fue asimilada en gran escala mundial en muchos países. Como ya se ha señalado, las primeras fábricas fueron construidas en la URSS (1932), y en los años 1937—1940 la producción del caucho butadiénico sintético fue organizada en Alemania y en los EE.UU. Este tipo de caucho sintético no ha perdido su importancia aún (particularmente en forma de polímero estereorregular), pero junto a éste se producen también otras formas de caucho sintético. Estas son ante todo copolímeros del butadieno con otros monómeros: el estireno, acrilonitrilo y metilvinilpiridina.

Rápidamente se desarrolla la producción del caucho isoprénico estereorregular, que por estructura y propiedades reproduce por completo el natural. El isopreno necesario para esto se obtiene por la deshidrogenación catalítica del isopentano y otros métodos.

Importancia industrial tiene también el caucho clorogrénico sintético, para el cual sirve de materia prima el acetileno. El cloropreno por su estructura recuerda el isopreno, pero el lugar de un grupo metilo en éste lo ocupa el cloro. La polimerización

del cloropreno en las posiciones 1,4 da el polímero de la estructura siguiente:



La masa molecular del caucho cloroprénico es mayor de 100 mil. Los artículos de este material superan a los del caucho natural por su resistencia al calor y a la luz, y su resistencia a la acción de los productos petroleros. Además, el caucho cloroprénico es incombustible (éste contiene alrededor del 40% de cloro).

En la actualidad se producen muchos tipos diferentes de caucho sintético. Esto permite obtener materiales particularmente valiosos que están adaptados al máximo a efectuar aquellas funciones concretas, para los cuales han sido destinados. Se cumplen las palabras proféticas de S. V. Lébedev, quien dijo: "...Los cauchos vegetales independientemente de la cauchera de que han sido obtendidos, de hecho, representan un mismo caucho isoprénico. Por eso, como portadores de una determinada escala de propiedades, ellos no pueden darle a la industria una amplia variedad de propiedades. La síntesis de los cauchos es la fuente de una diversidad ilimitada. Y ya que cada nuevo caucho es portador de su escala de propiedades original, entonces la industria trans-

Tabla 24. **Algunas propiedades de las gomas**

Tipo del caucho sintético	Composición	Propiedades de las gomas con relleno (negro de carbón)		
		límites de temperaturas de explotación, °C	resistencia a la tracción, kg/cm²	alargamiento relativo, %
Buna S (C. S. B)	Butadieno	del −52 al +150	100—150	350—450
Butadiénico estereorregular (C. S.)	Butadieno	del −110 al +150	160—190	400—600
Butadieno-estirénico	Butadieno (72%), estireno (28%)	del −68 al +150	200—250	550—650
Butadieno-nitrílico	Butadieno (74%), acrilonitrilo (26%)	del −47 al +160	250—280	600—700
Isoprénico estereorregular (C. S. I.)	Isopreno	del −110 al +150	200—300	600—800
Natural	Isopreno	del −71 al +150	250—350	600—850
Cloropreno	Cloropreno	del −57 al +170	200—300	600—700

formadora de caucho... obtendrá la amplia libertad en la elección de las propiedades necesarias que le falta".

La aspiración a obtener cauchos con diferentes propiedades, puede explicar el hecho de que ya en 1960 la producción mundial de cauchos sintéticos prácticamente se igualará con la extracción del caucho natural (1,9 y 2,0 millones de toneladas, respectivamente). En el período comprendido entre los años 1963 al 1973 el volumen de la producción del caucho sintético creció en 2,5 veces, en la actualidad más del 70% de todo el caucho es sintético.

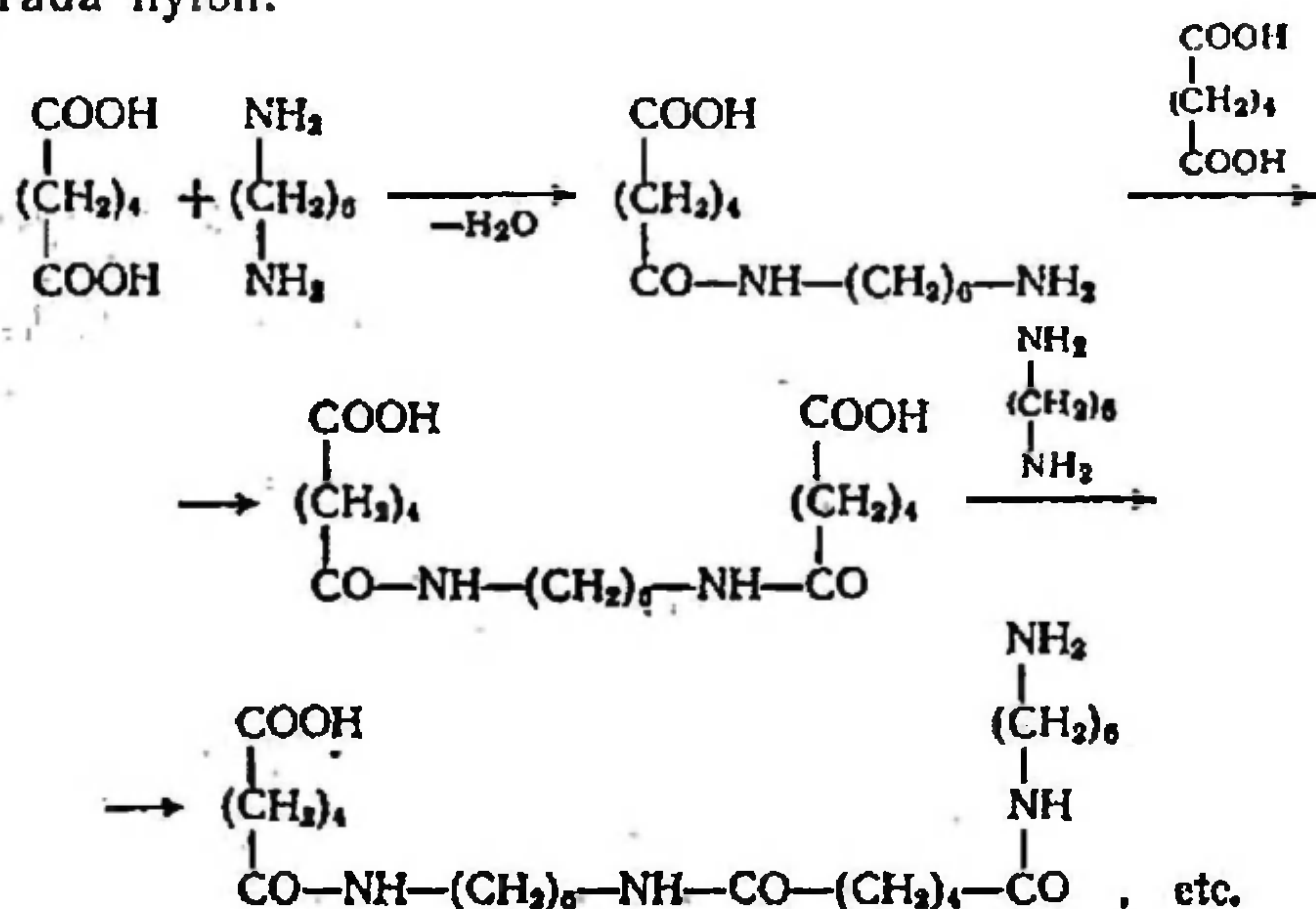
Las propiedades de las gomas de los diferentes cauchos sintéticos están expuestas en la tabla 24.

Para preparar las gomas, el caucho se somete a la vulcanización, mezclándolo con anterioridad con diferentes aditivos, que mejoren la calidad, o sea con rellenos, antioxidantes, colorantes y otros.

En las primeras décadas del siglo XX, el caucho era el único material en su especie, imposible de suplir, sin el cual era imposible imaginarse el transporte automovilístico, la aviación, la electrotécnica y radiotécnica, la preparación de innumerables artículos domésticos. En la actualidad el caucho ha perdido su posición monopolista, han aparecido otros polímeros sintéticos, que han ocupado exitosamente el lugar de éste en muchas ramas.

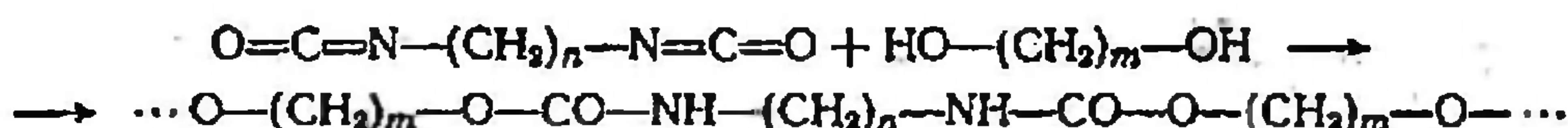
COMPUESTOS MACROMOLECULARES DE CONDENSACION

§ 187. Reacciones de policondensación. En las *reacciones de policondensación* participan, como regla, monómeros bifuncionales, cuyas moléculas se adicionan unas a otras con desprendimiento de alguna molécula simple (generalmente el agua). Un ejemplo clásico es la policondensación del ácido adípico con la hexametilendiamina, que conlleva a la obtención de la poliamida nombrada nylon:



El proceso de la policondensación transcurre escalonadamente: una molécula se adiciona tras la otra. Todos los productos intermedios son compuestos estables, que necesitan ser cada vez activados para que se realice la siguiente adición. Estos se activan mediante el calentamiento. En el proceso de la policondensación la masa molecular del polímero gradualmente aumenta.

Además de las dos vías principales de síntesis de los compuestos de alto peso molecular, la polimerización y policondensación, últimamente comenzó a adquirir importancia otro método más, el de la *poliadición*. En particular, por esta vía precisamente, se obtiene el valioso material llamado caucho de uretano. En calidad de monómeros se utilizan los disocianatos y glicoles, que reaccionan por el esquema:

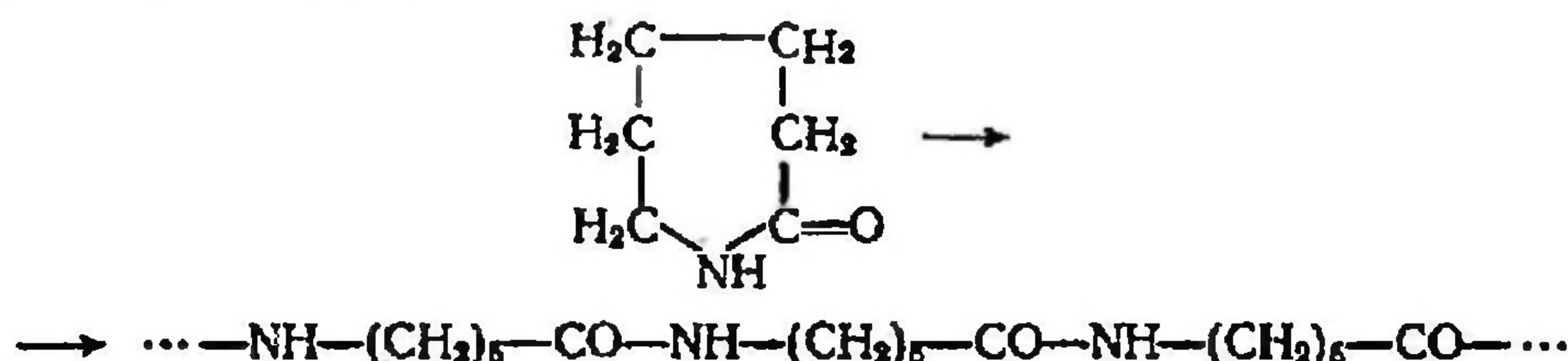


§ **188. Poliamidas.** Un grupo importante de materiales sintéticos está formado por las *poliamidas* que son compuestos de alto peso molecular, en los cuales las unidades monómeras están unidas por los grupos —CO—NH—. Por la estructura, las poliamidas son parecidas a las sustancias proteínicas (véase § 173). La materia prima para la obtención de las poliamidas es menos accesible que los monómeros vinílicos simples, esto hace que las poliamidas sean materiales más caros. No obstante, gracias a las excepcionalmente valiosas propiedades fisicomecánicas, las poliamidas se producen en grandes cantidades. El campo principal de utilización de éstas es la preparación de fibras sintéticas. Estos polímeros se obtienen mediante la *policondensación*. Del ácido adípico y la hexametilendiamina se obtiene el polímero:



Haciendo pasar la masa fundida de este polímero a 280 °C a través de las hileras, se obtiene la fibra conocida bajo el nombre de *anid* (URSS), de *nylon 66* (EE.UU), de *perlón T* (RFA), y de *lurón* (Inglaterra).

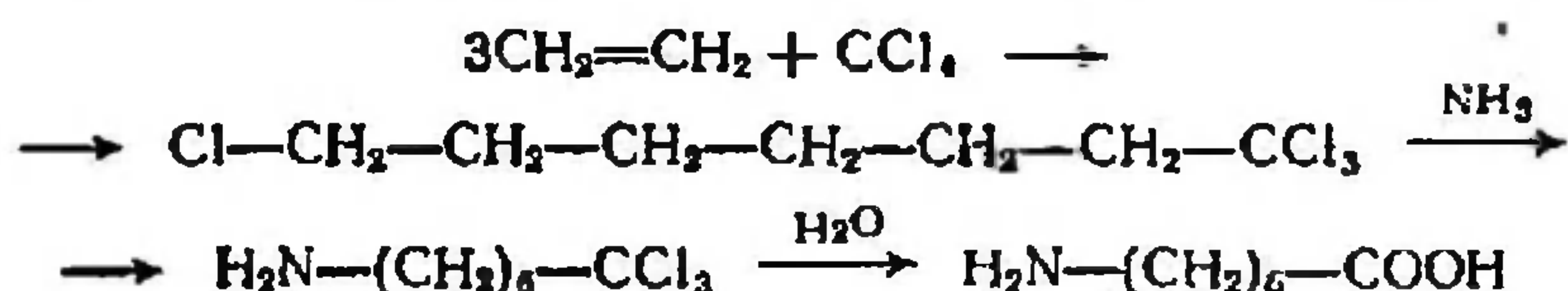
La sustancia inicial para la obtención de la fibra poliamídica *caprón* (en los EE.UU se nombra *nylon 6*; en la RFA, *perlón*; en la RDA, *dederón*; en Checoslovaquia, *silón* y en Austria, *grilón*) es la caprolactama:



El *enant* que es una fibra parecida, se obtiene en la policondensación del ácido ω-aminoenántico. Este tiene la estructura:



El ácido monomérico de partida se sintetiza a partir del etileno y el tetracloruro de carbono (reacción de telomerización):



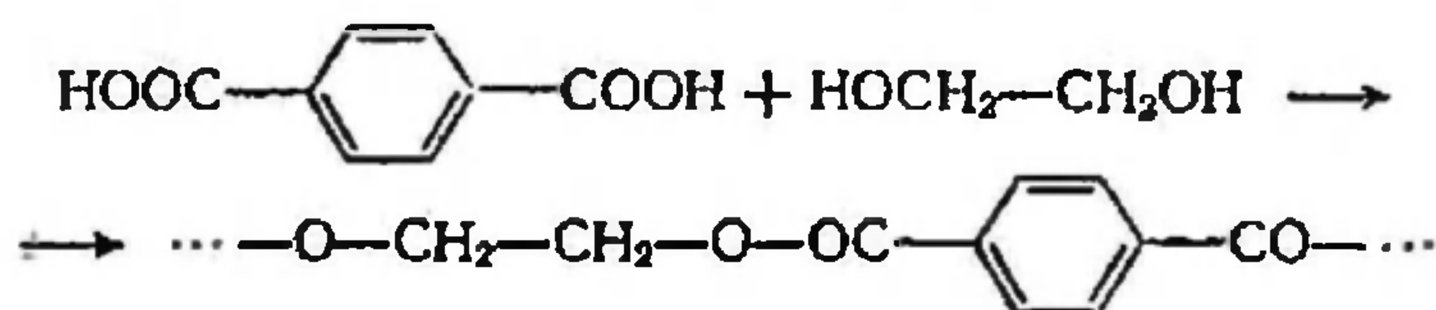
$$3CH_2{=}CH_2 + CCl_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CCl_3 \xrightarrow{NH_3}$$
$$\longrightarrow H_2N{-}(CH_2)_6{-}CCl_3 \xrightarrow{H_2O} H_2N{-}(CH_2)_6{-}COOH$$

Los polímeros también pueden obtenerse a partir de otros ácidos aminocarboxílicos, que contienen 11 y 12 átomos de carbono.

Las fibras poliamídicas se caracterizan por una gran resistencia (la resistencia a la tracción alcanza hasta 4000 kg/cm²) que casi no varía en estado húmedo, por una buena elasticidad, estabilidad, ante la acción de muchos reactivos químicos y de microorganismos. Las fibras poliamídicas se emplean para preparar telas de uso doméstico, además, tienen también importantes usos en la técnica: de estas se hacen paracaídas, armazones de neumáticos de alta resistencia para los automóviles y aviones, bandas transportadoras. De las fibras poliamídicas también se preparan redes pesqueras, telas para filtrar.

Para aumentar su resistencia ante la acción de la luz y del oxígeno del aire, las fibras poliamídicas se estabilizan añadiéndoles sales de algunos metales, aminas aromáticas. Para elevar la blancura, se introducen *blanqueadores ópticos*, que son las sustancias que absorben la luz ultravioleta y la transforman en azul verdosa.

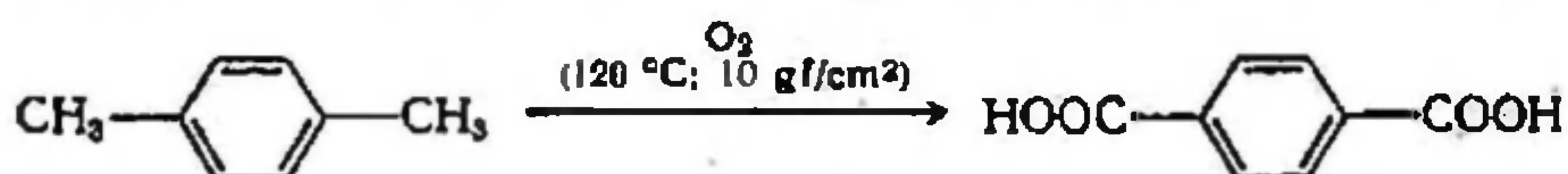
§ 189. Poliésteres. Mediante la policondensación de los ácidos dicarboxílicos con alcoholes poliatómicos, se obtienen materiales de alto peso molecular del tipo de poliéster. Como ejemplo puede servir el *polietilentereftalato*, que es un éster de alto peso molecular del etilenglicol y el ácido tereftálico:



En lugar del ácido tereftálico puede partirse de su éster dimetílico.

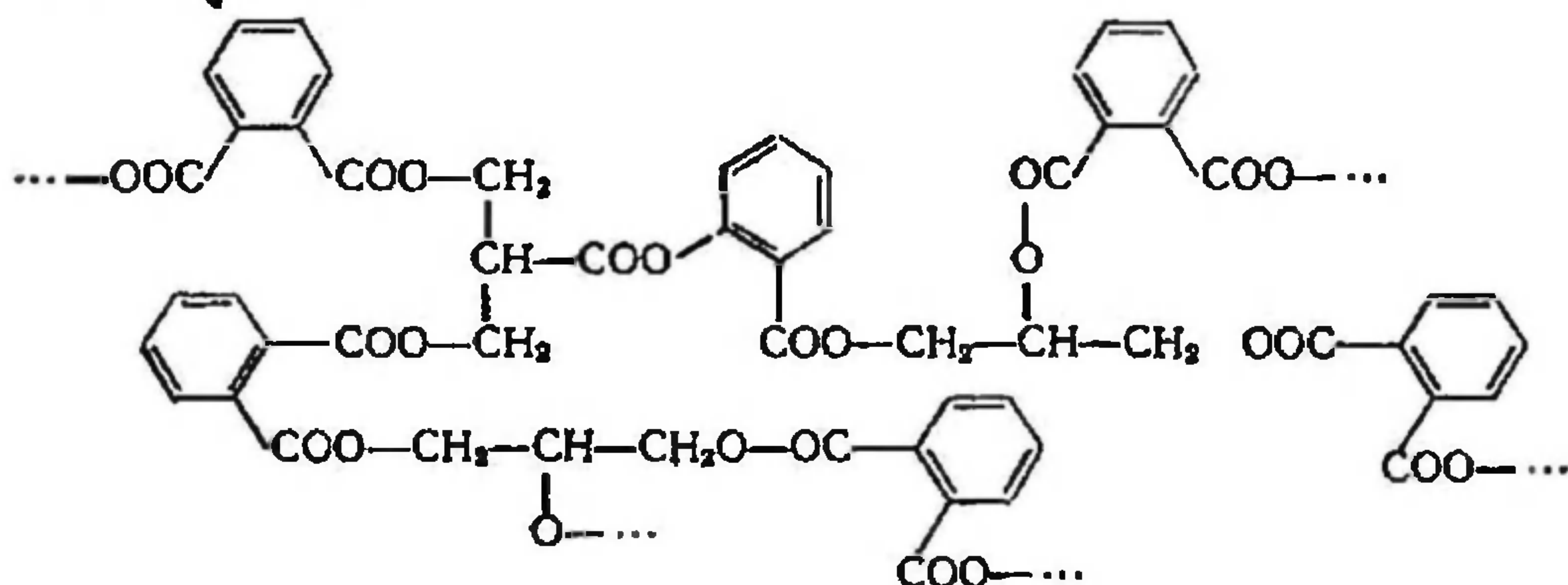
El polietilentereftalato se emplea para la elaboración de películas y fibras. Sus nombres comerciales son: en la URSS, *lavsán*, en Inglaterra, *terileno*; en EE.UU, *dacrón*. Mezclado con el algodón, la lana y con otras fibras, el lavsán se emplea en la preparación de telas y artículos de punto. Las fibras de poliéster que aparecieron en el mercado más tarde que las poliamídicas, actualmente ocupan el primer lugar en cuanto al ritmo de crecimiento de la producción. La economía de la producción del lavsán se determina por completo por el costo del ácido tereftálico.

Actualmente se ha aprendido a obtenerlo con gran rendimiento (97—98%) y con el grado de pureza necesario (¡hasta 99,9999%!) mediante la oxidación catalítica del *para*xileno (como catalizador actúa la solución de la sal de manganeso en ácido acético):



Las propiedades valiosas del lavsán son su resistencia, estabilidad química, ausencia de contracción y alargamiento (se emplea en la producción de camisas que no exigen ser planchadas).

Las *resinas gliftálicas* son también de poliéster, estas se obtienen por la policondensación de la glicerina con el ácido ftálico. La presencia de tres grupos hidroxilos en la molécula de la glicerina crea las condiciones para la formación de un polímero *tridimensional*:

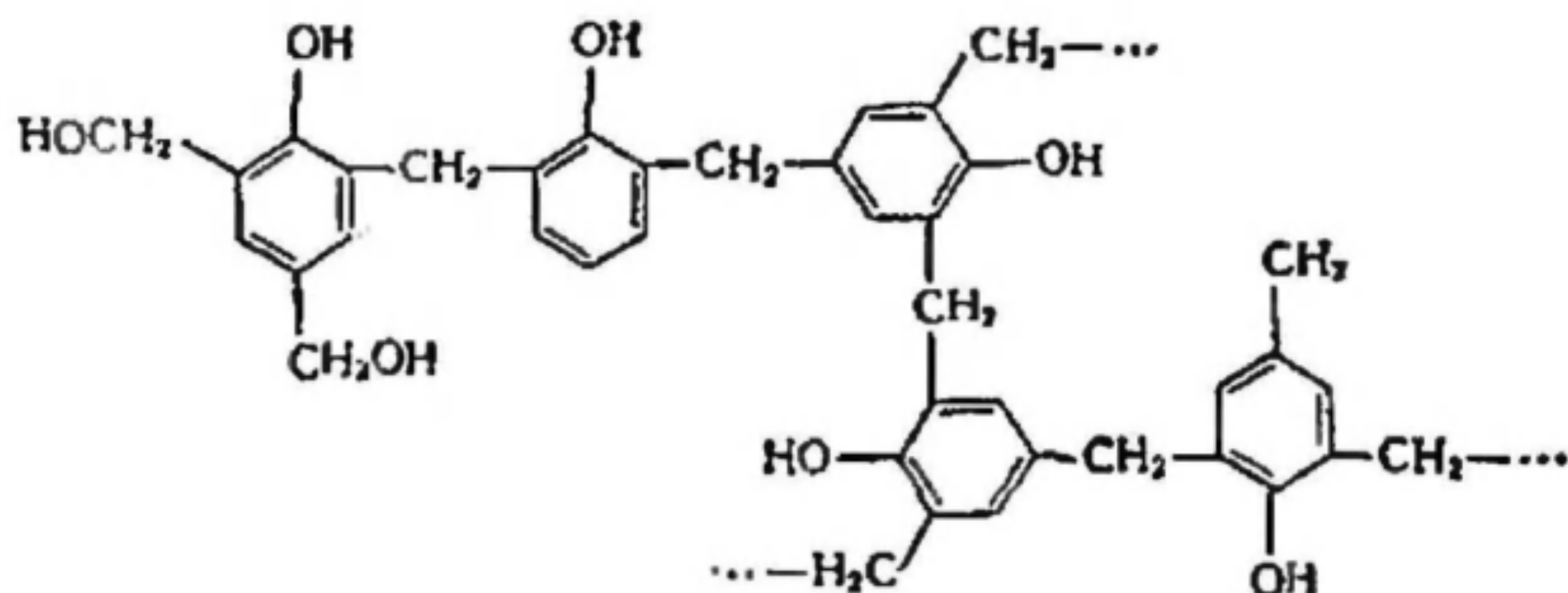


En lugar de la glicerina puede emplearse también el pentaeritritol $C(CH_2OH)_4$ (*resinas pentaftálicas*). Junto al ácido ftálico se introducen también los ácidos grasos saturados y no saturados. Las resinas gliftálicas, pentaftálicas y los productos de las modificaciones de éstos con diferentes aditivos se unen bajo el nombre general de *resinas alquídicas*. Estas se disuelven en diferentes disolventes orgánicos (en hidrocarburos alifáticos o aromáticos), se añaden colorantes y se obtienen *esmaltes* y *lacas* que se emplean para pintar los vagones, máquinas herramientas y agrícolas. Las resinas alquídicas se emplean también en la preparación de colorantes tipográficos, de linóleo y de gomas de pegar. En estos campos de aplicación tiene importancia la capacidad de las resinas alquímicas de dar películas resistentes después de secarse.

§ 190. Resinas de fenol-formaldehído. El material artificial obtenido mediante la condensación del fenol con el formaldehído fue el primer plástico, obtenido ya en el siglo pasado, pero que ha mantenido su importancia hasta el momento. Este material obtuvo el nombre de *baquelita*, debido al apellido del inventor inglés Baquelend.

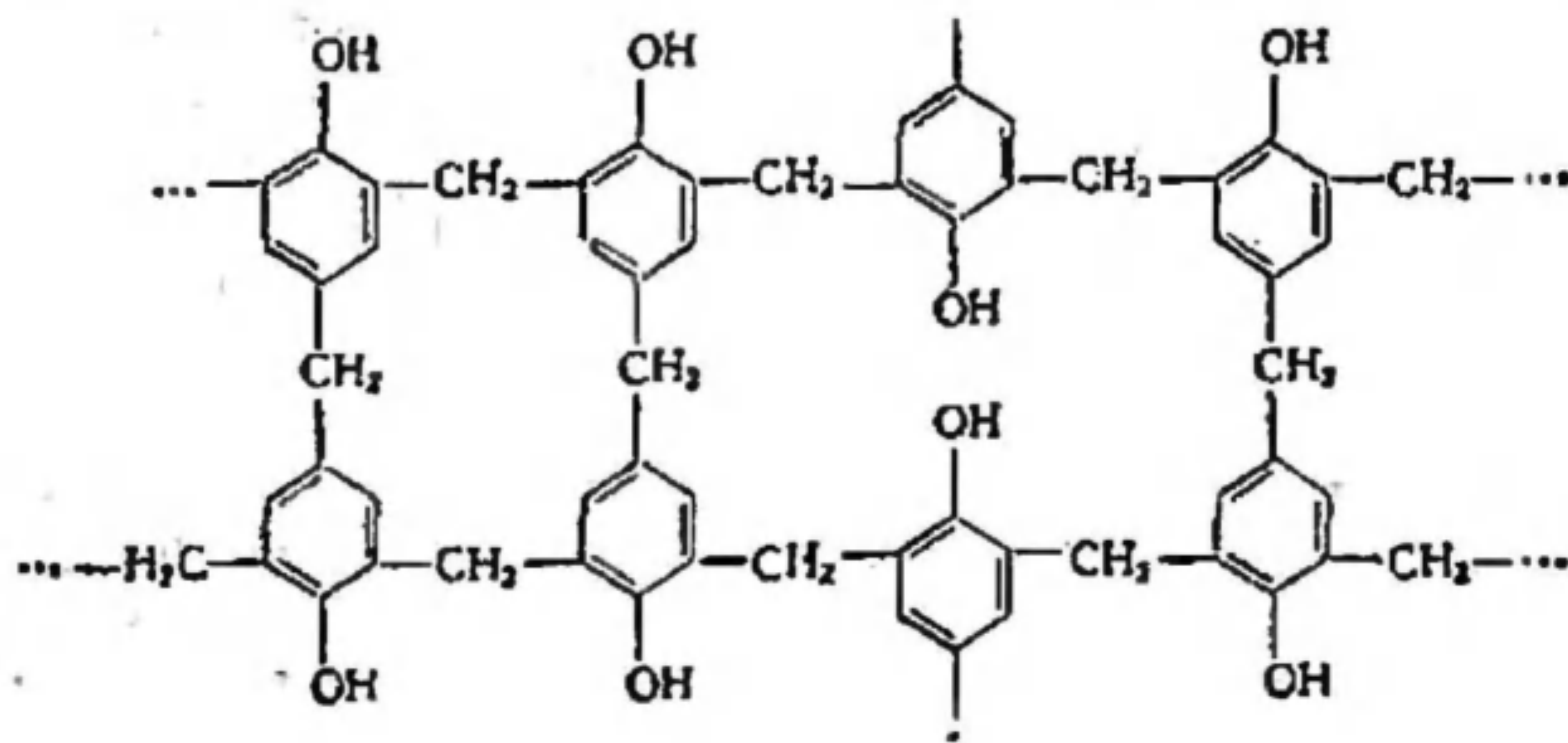
La policondensación del fenol con el formaldehído ocurre con el calentamiento prolongado de los componentes en presencia de catalizadores ácidos o básicos. Primeramente se forma un líquido amarilloso transparente que contiene derivados metilólicos del fenol (véase § 72).

Estos productos, al continuar el calentamiento, se condensan unos con otros formando primeramente un polímero poco ramificado del tipo:



La masa molecular crece gradualmente. Si la policondensación se detiene al alcanzar una masa molecular de 700—1000, entonces se obtiene el *resol*, que es una masa sólida transparente muy frágil, que recuerda el ámbar. Este material se disuelve fácilmente en los disolventes orgánicos (alcohol, acetona).

Tales soluciones se emplean en calidad de lacas. Al elevar la temperatura hasta 60—90 °C, el resol se funde, éste se utiliza en la preparación de *polvos moldeables*. Para eso la resina se mezcla con los rellenadores (aserrín, caolín, mica molida, cuarzo, grafito, materiales fibrosos incluyendo las fibras de vidrio), con colorantes y otros aditivos. En el molde caliente de esta mezcla se moldean variados artículos. Este tipo de artículos adquieren directamente después del moldeo una superficie lisa y bonita (no exigen tintes adicionales, pulimentos, etc.), tienen una resistencia mecánica y química muy elevada. En el proceso de moldeo transcurre la posterior policondensación de la resina de resol con la formación del polímero tridimensional, nombrado resita:



La resita no se funde ni se disuelve.

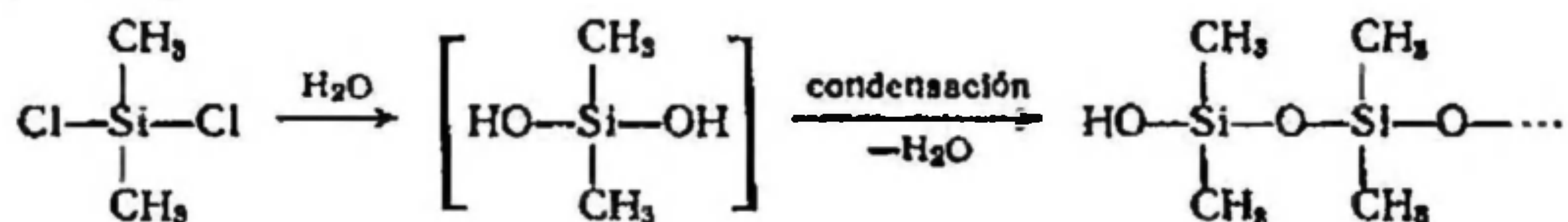
De esta manera, el resol posee *termorreactividad*, o sea, cambia irreversiblemente su estructura y propiedades al calentarlo.

En dependencia del tipo de rellenador, los materiales obtenidos de los polímeros de fenol-formaldehído son conocidos en la técnica bajo diferentes nombres: *faolita* (sobre la base del amianto), *laminado de fibra de vidrio* (sobre la base de la fibra de vidrio), *arsamita* (sobre la base del grafito). Las resinas de fenol-formaldehído fundidas (sin rellenador) son conocidas bajo el nombre de *carbolita*. También pueden obtenerse de las resinas los materiales porosos y ligeros, nombrados *espumas sintéticas*.

Por este tipo están construidos los productos de la policondensación del fenol y sus análogos con otros aldehídos o α-óxidos, los productos de la policondensación de los aldehídos con la anilina, urea y otros compuestos que contienen nitrógeno.

§ 191. Polímeros organosilícicos. Las sustancias de alto peso molecular, en las cuales a la par con los radicales orgánicos entra el silicio, obtuvieron gran importancia en la técnica. El estudio de esta rama de la Química de los compuestos macromoleculares está unida principalmente al nombre del académico K. A. Andriánov.

Los polímeros organosilícicos con cadenas formadas por átomos de silicio y oxígeno, nombrados *polisiloxanos*, son los más difundidos. Estos se obtienen por hidrólisis de los dialquildiclorosilanos:



Los productos iniciales de la hidrólisis, o sea, los silandioles, se condensan con desprendimiento de agua transformándose en siloxanos.

Por este esquema se obtiene el *caucho metilsiloxánico*, que posee particularmente valiosa propiedad de la resistencia térmica. La resina obtenida sobre la base del caucho organosilícico conserva la elasticidad en un intervalo de temperaturas desde —60 hasta 250 °C. Esta posee altas propiedades de electroaislante, una gran resistencia a la acción de reactivos químicos. Los polisiloxanos líquidos se emplean como lubricantes resistentes al calor. Al impregnar una tela, papel o madera con los polisiloxanos, éstos adquieren propiedades hidrófugas.

Los polímeros, en cuya composición junto al silicio entran además el titanio, boro y otros elementos, poseen propiedades valiosas.

La variedad de materiales sintéticos que ahora se producen, es inmensa. Estos se emplean en diferentes ramas: sustituyen las

partes metálicas importantes en los aviones, automóviles, cohetes, se emplean como materiales de construcción, en la construcción de maquinarias, sirven de aislantes en la industria electrotécnica, se emplean en la obtención de telas, objetos de consumo, para la estructuración de los suelos, la preparación de tubos y películas de todas clases, sustituyen los artículos de cerámica (bañadera, azulejos) en la construcción.

Gran importancia han alcanzado las *resinas de intercambio iónico* (ionitos). Estas son sustancias de alto peso molecular que contienen grupos ionógenos (SO_3H, COOH, NH_2 y otros). Con la ayuda de los ionitos se extraen valiosos componentes del agua de mar, se purifican las aguas estancadas, se purifican los siropes azucarados de los iones inorgánicos, las soluciones de sustancias medicinales. Los ionitos también se emplean para separar las mezclas complejas de electrolitos (cromatografía por intercambio iónico), sirven de catalizadores en las reacciones de esterificación, hidratación, etc. Se emplean también polímeros en calidad de *absorbentes* al separar las sustancias orgánicas.

CAPITULO 24

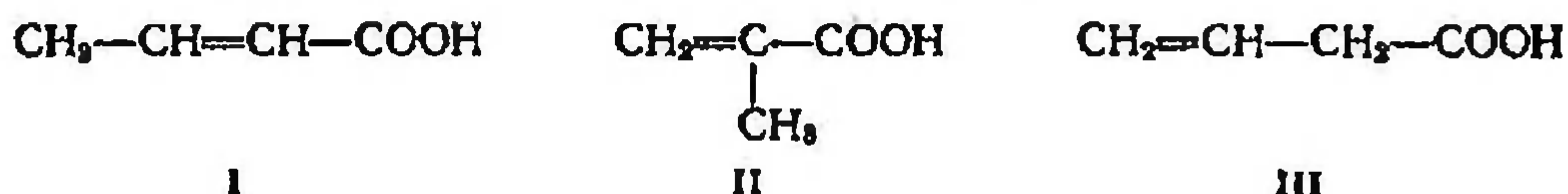
Métodos de investigación de las sustancias orgánicas

§ 192. Determinación de la estructura. Al leer los trabajos de los clásicos de la Química orgánica, involuntariamente se presta atención al esmero con que éstos han descrito las sustancias orgánicas obtenidas por ellos, cuánta atención le prestan a la purificación y a las características de las mismas. En las publicaciones actuales, esta etapa del trabajo del especialista en *Química* orgánica es más lacónica: se da la fórmula de composición, la temperatura de ebullición o de fusión, y más adelante las diferentes características modernas obtenidas con ayuda de los métodos de investigación fisicoquímicos, como son los datos de los espectros ópticos, la resonancia magnética nuclear (RMN), la espectrometría de masa y otros. Esta descripción con frecuencia crea la falsa idea en los investigadores en Química orgánica principiantes, de que los métodos modernos de investigación los liberan de la necesidad de una purificación esmerada de las sustancias, que estos métodos modernos "por ellos mismos" son capaces de dar una respuesta correcta. ¡No hay nada más peligroso y dañino que este error! Un análisis correcto, una temperatura de fusión exacta, una característica espectral o de otro tipo, correcta, son posibles sólo al trabajar con sustancias idealmente puras. Los datos de la investigación de sustancias contaminadas pueden ser la causa de serios errores. Por esto el problema de la purificación de las sustancias sigue siendo, al igual que antes, muy actual.

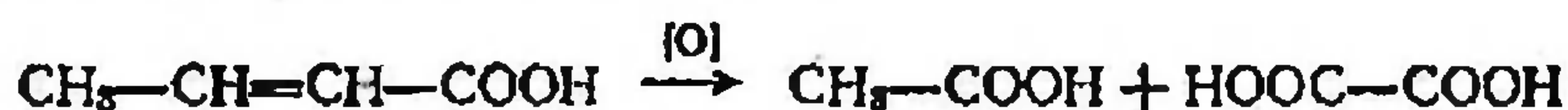
Los métodos de purificación de las sustancias orgánicas fueron estudiados en el § 5. Una sustancia orgánica pura se somete a un análisis cualitativo y cuantitativo, determinando su fórmula sumaria (empírica). Sin embargo, esto constituye sólo el comienzo de su investigación. La etapa siguiente consiste en el establecimiento de la *fórmula estructural*. Una gran ayuda en ésto la prestan al investigador moderno los diferentes métodos fisicoquímicos (véase más adelante). Sin embargo, en principio, el problema del establecimiento de la estructura puede resolverse también por métodos puramente químicos. Mostremos esto en el ejemplo concreto de una sustancia, para la cual fue establecida la fórmula empírica $C_4H_6O_2$.

La sustancia a analizar representa cristales con punto de fusión de 71 °C, es algo soluble en el agua, siendo que la solución acuosa manifiesta la reacción ácida. Esta última propiedad hace pensar en que nuestra sustancia puede ser un ácido carboxílico. La hipótesis sobre la existencia de un grupo carboxilo puede confirmarse con la obtención de una serie de derivados funcionales, sales, ésteres, cloruro de ácido, amida. Al convencernos que en la sustancia está presente un grupo carboxilo, tenemos derecho a precisar la fórmula, y escribirla en la forma $C_3H_5—COOH$.

En el radical C_3H_5 faltan dos átomos de hidrógeno para la completa saturación: por consiguiente, éste puede contener un doble enlace o un ciclo. Ejecutando las reacciones para detectar el doble enlace (descoloración del agua de bromo o una solución alcalina de permanganato de potasio) y al convencernos de que la sustancia es no saturada, llegamos a las tres fórmulas estructurales a que puede responder la sustancia a analizar:



Para elegir entre estas fórmulas, es necesario investigar los productos de la oxidación degradativa. Si detectamos en éstos la presencia de los ácidos acético y oxálico, podemos considerar que la fórmula I ha quedado demostrada:



La síntesis de una sustancia orgánica sirve como demostración final de su estructura. En este caso, esta síntesis pudiera haberse realizado mediante una cuidadosa oxidación del aldehído crotónico:



De esta forma, la sustancia de composición $C_4H_6O_2$ en el ejemplo estudiado es el ácido crotónico.

Con mayor frecuencia la vía química se emplea para la determinación de la naturaleza de los grupos funcionales contenidos en la sustancia a analizar. La presencia de enlaces múltiples se detecta por las reacciones anteriormente citadas. Los alcoholes se pasan por acción del cloruro del ácido nitrobenzoico a los ésteres correspondientes o por la acción del fenilisocianato en feniluretano. Los aldehídos y cetonas se detectan por la formación de oximas, fenilhidrazonas, los ácidos, en forma de amidas y de otros derivados, de las aminas se obtienen derivados acetílicos o benzoílicos, etc. Estos y muchos otros derivados son sustancias cristalinas con punto de fusión determinado. Ellos son valiosos por que no sólo permiten detectar la presencia de uno u

otro grupo funcional, sino también reconocer una sustancia concreta. Esto se hace, comparando las temperaturas de fusión de los derivados correspondientes los obtenidos por la vía experimental con las que se encuentran en tablas especiales.

Así, por ejemplo, llegando a la conclusión de que la sustancia recordada anteriormente de composición $C_4H_6O_2$ es un ácido, pudiera haberse continuado la investigación de la forma siguiente: haciendo actuar sobre esta sustancia el cloruro de tionilo (para obtener cloruro de ácido), y luego anilina. Al determinar la temperatura de fusión de la anilida obtenida punto de fusión 118 °C), pudiera determinarse por la tabla que esa temperatura de fusión pertenece a la anilida del ácido crotónico. De esta manera, el problema de la identificación de la sustancia a analizar $C_4H_6O_2$ pudo haberse resuelto sin una investigación adicional de la naturaleza del radicalo, sólo en base de la determinación de la naturaleza del grupo funcional y de la obtención de un derivado cristalino (anilida). La seguridad del resultado de esta identificación depende por completo del saber separar el derivado en forma pura. Así, por ejemplo, al purificar insuficientemente la anilida y determinar que la sustancia obtenida tiene punto de fusión, 104 °C, podría llegar a la conclusión errónea, que el ácido analizado era el acrílico.

§ 193. Métodos físicos de determinación de la estructura. *Refractometría.* La determinación del índice de refracción con la ayuda de aparatos ópticos, nombrados refractómetros, la *refractometría* es uno de los métodos físicos más antiguos de investigación de los compuestos orgánicos. Este método gracias a su sencillez y sensibilidad se utiliza gustosamente para identificar sustancias orgánicas líquidas, y para valorar la pureza de éstas.

La pureza se valora mediante la comparación del índice de refracción hallado con la constante para la sustancia pura tomada de la tabla. Una sustancia puede considerarse pura, si su índice de refracción se diferencia del que se indica en la literatura en no más de una unidad en el tercer valor después de la coma (0,001).

Al efectuar la identificación de la sustancia de los índices de refracción y la densidad de la sustancia se calcula la *refracción molecular* (fórmula de Lorentz—Lorenz):

$$MR = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

La refracción molecular de una sustancia orgánica es una magnitud aditiva, esto significa que ésta puede calcularse por la fórmula estructural de la sustancia, como la *suma de las refracciones atómicas* y *de los incrementos* para los enlaces múltiples.

En adelante están mostrados los valores de las refracciones atómicas de algunos elementos y de los incrementos de los enla-

ces múltiples, calculados por Eiesenlor (para la línea *D* del sodio, 589 nm [1])).

	Refracción atómica		Refracción atómica
Carbono	2,418	Bromo	8,865
Hidrógeno	1,100	Yodo	13,900
Oxígeno		Nitrógeno (en las aminas alifáticas primarias) .	2,322
en el hidroxilo	1,525		
etéreo	1,643		
carbonílico . .	2,211	Incrementos	
Cloro	5,967	C=C	1,733
		C≡C	2,389

La coincidencia de la refracción molecular hallada de esta manera con la hallada por los datos experimentales, sirve de confirmación de la estructura de la sustancia.

Supongamos, por ejemplo, que hayan sido medidos el índice de refracción (n_D^{20} 1,4262) y la densidad relativa (d_4^{20} 0,7785) de algún líquido, que tiene la fórmula molecular C_6H_{12} (masa molecular 84,16). De los datos obtenidos fue hallado por la fórmula de Lorentz—Lorenz la refracción molecular, que resultó ser 27,71. El compuesto de composición C_6H_{12} puede ser el ciclohexano o el hexeno; para ambas sustancias pueden calcularse las refracciones moleculares teóricas como una suma de las refracciones atómicas y de los incrementos de los enlaces múltiples:

	Ciclohexano	Hexeno
C_6	$6 \cdot 2,418$	$6 \cdot 2,418$
H_{12}	$12 \cdot 1,100$	$12 \cdot 1,100$
Doble enlace . . .	—	$1 \cdot 1,733$
	27,71	29,44

La refracción molecular hallada experimentalmente coincide con la calculada para el ciclohexano. De esta manera, la sustancia es el ciclohexano.

La presencia de dobles enlaces conjugados en la molécula de la sustancia provoca el aumento de la refracción molecular hallada de los datos experimentales en comparación con la calculada. Este fenómeno, nombrado *exaltación de la refracción molecular*, se emplea para detectar los dobles enlaces conjugados.

Espectroscopia. Entre los métodos físicos de investigación de los compuestos orgánicos un lugar en particular importante lo han ocupado los métodos basados en el estudio de los *espectros de absorción*. El principio común de todos estos métodos se reduce a lo siguiente: cuando la luz (hablado correctamente, cual-

[1]) La abertura nm — nanometro que es igual a 10^{-7} cm. Se emplea por el sistema Internacional (SI) en lugar de la designación antigua mμ — milimicrón.

quier irradiación electromagnética, véase en adelante) pasa a través de la sustancia, puede ocurrir su absorción. La esencia física de la absorción consiste en que la energía de la luz parcialmente se convierte en energía interna de la sustancia, o sea, en la energía de sus moléculas, átomos, electrones y núcleos.

La absorción es dirigida por las leyes cuánticas: se absorbe no una luz cualquiera, sólo aquella energía de los cuantos (fotones) de la cual corresponde a la diferencia entre las energías de dos estados de la molécula, el normal y el de excitación (o sea, el que surge después de la absorción del cuanto correspondiente). Matemáticamente esto se expresa en la condición formulada por Bohr

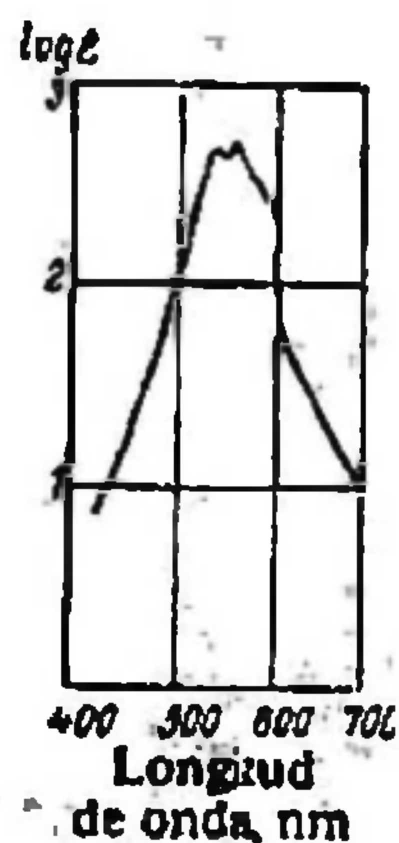


Fig. 36. Espectro de absorción del permanganato.

$$E' = E_0 = h\nu$$

donde E' es la energía del estado de excitación; E_0, energía del estado normal; h, la constante de Planck; ν, frecuencia de irradiación (al medir la frecuencia en "centímetros inversos", cm^{-1}, ésta es igual a $1/\lambda$, o sea, es la magnitud inversa a la longitud de onda).

Si a través de la sustancia pasa una luz "blanca" (o sea, la irradiación que contiene cuantos de luz de las más diferentes magnitudes en otras palabras, rayos de diferentes longitudes de ondas), entonces se absorbe sólo aquella parte, que responda a la condición antes enunciada. La parte restante pasa sin debilitarse y esta luz que pasa a través de la sustancia adquiere una coloración *adicional* a la absorbida. Así, por ejemplo, el permanganato de potasio absorbe intensamente los cuantos de la parte azul verdosa del espectro (480—560 mm); como resultado la luz que atraviesa se colorea de violeta, por todos conocido el color de las soluciones de permanganato. La dependencia de la absorción de la longitud de onda, el *espectro de absorción* del permanganato, tiene la forma expuesta en la fig. 36.

La absorción puede observarse no sólo en la zona visible del espectro (como en el caso de permanganato) sino también en las zonas no visibles, la ultravioleta y la infraroja.

Para comprender, como está relacionado el carácter de la absorción con la estructura de la sustancia orgánica, volvamos a la condición de Bohr, $E' - E_0 = h\nu$. Cuanto más cerca se encuentren ambos niveles de energía uno de otro, tanto menor será el gasto de energía en la excitación, menor puede ser la energía que posee un cuanto de luz, o sea, tanto menor será la frecuencia ν (y al contrario, tanto mayor será la longitud de onda correspondiente a esta frecuencia). La diferencia de energía $E' - E_0$ se determina al fin y al cabo por la *movilidad* de los electrones. Así, los elec-

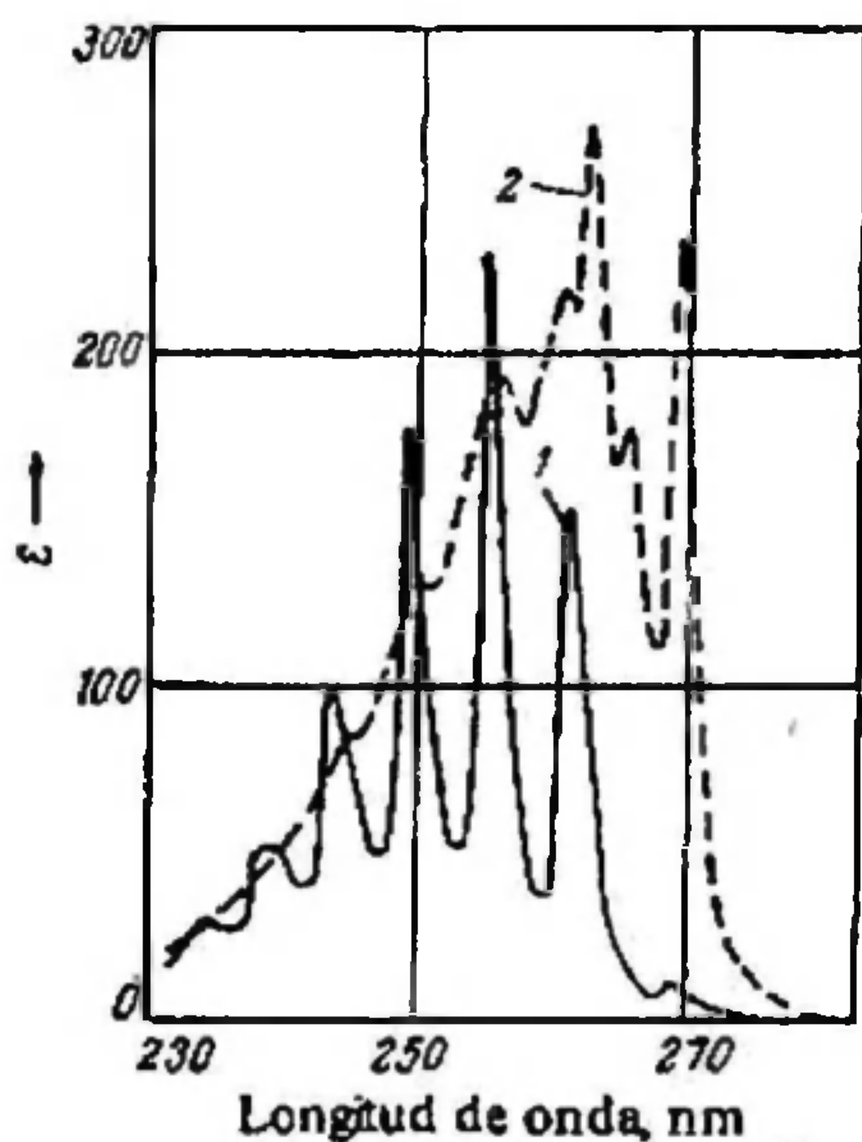


Fig. 37. Espectro ultravioleta del benceno (1) y del tolueno (2).

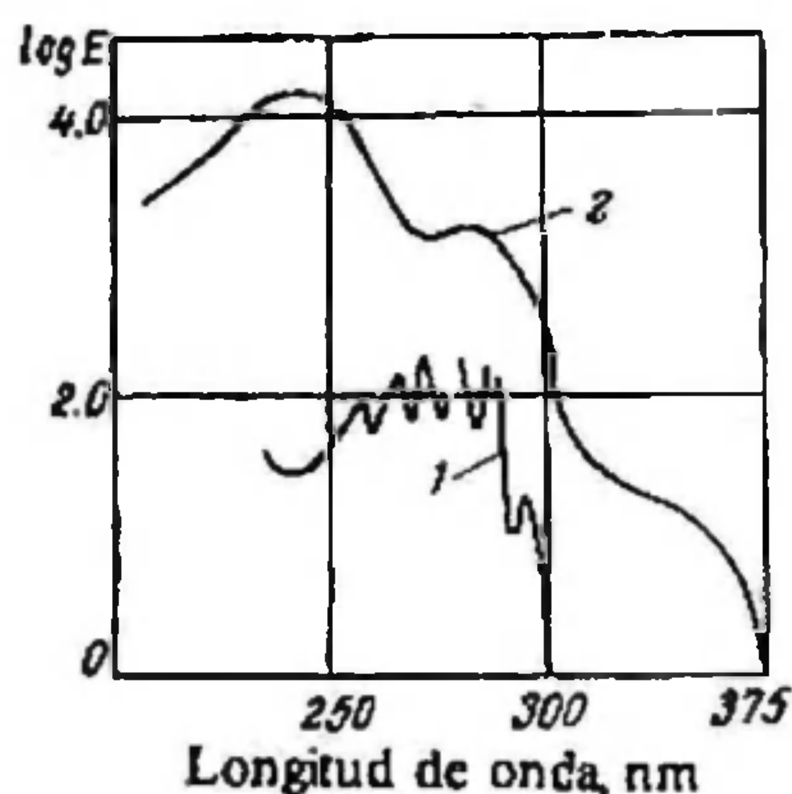
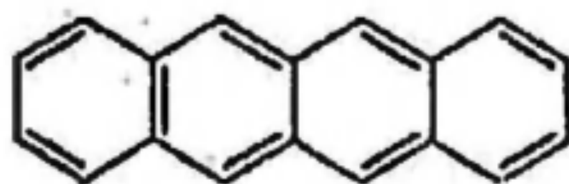


Fig. 38. Espectro ultravioleta del benceno (1) y del benzaldehído (2).

trones de los enlaces σ están enlazados muy sólidamente: para excitarlos son necesarios cuantos con gran energía. Por esto los hidrocarburos saturados, alcoholes y éteres absorben sólo en una zona ultravioleta muy lejana. El etileno, que tiene electrones π movibles absorbe a 193 nm. Los dobles enlaces conjugados en el butadieno $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, poseyendo mucha mayor movilidad de los electrones π, absorben ya a 217 nm. En el benceno el sistema de electrones π tiene varias bandas de absorción, las de mayor longitud de onda se encuentran en la zona de 260—270 nm. El naftaleno absorbe ya en los 314 nm, el antraceno en 380 nm. En estos ejemplos puede observarse que con el crecimiento de la conjugación (con el aumento de la movilidad de los electrones) se observa un desplazamiento de la absorción hacia la zona de mayores longitudes de onda. Sin embargo, todos los compuestos que hasta el momento se mencionan son *incoloros*, ya que la absorción selectiva de éstos descansa en la zona ultravioleta del espectro. La coloración amarilla visible aparece sólo en el naftaceno ($\lambda_{máx}$ = 480 nm):



De esta manera, una absorción selectiva en la *zona visible del espectro* y, por consiguiente, la coloración la poseen los compuestos con electrones muy movibles y fáciles de excitar. Esta movilidad se garantiza por la creación de los sistemas conjugados, con la introducción en la conjugación de parejas electrónicas libres o de electrones no pareados que crean una carga aniónica. Así

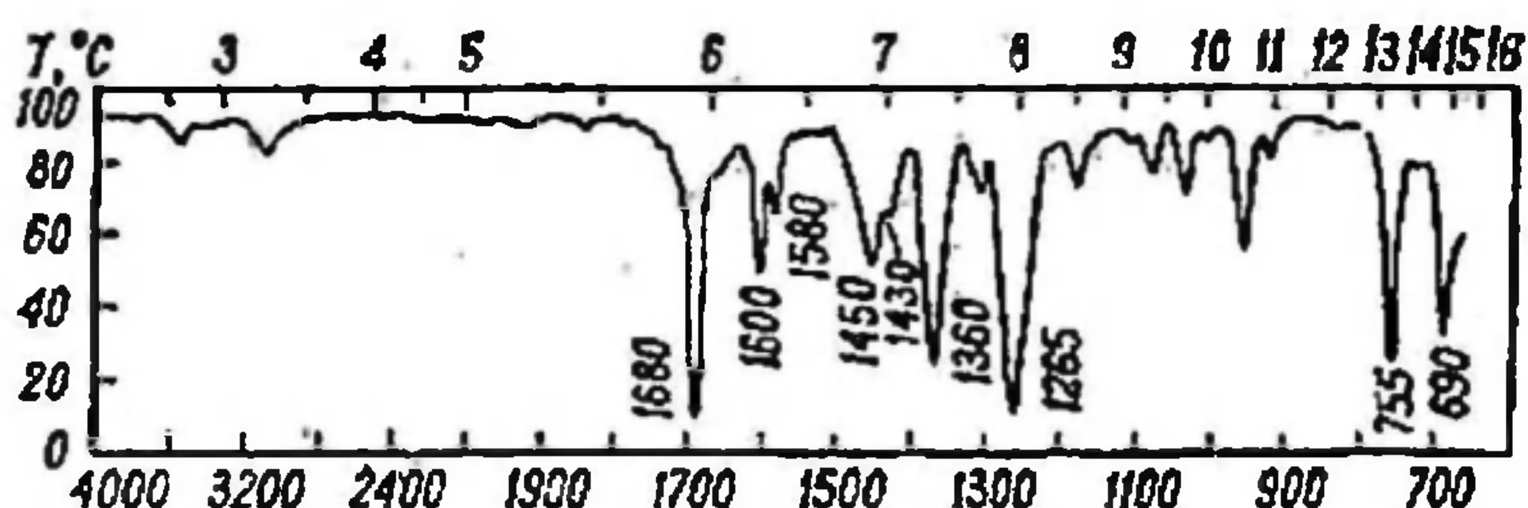


Fig. 39. Espectro infrarrojo de la acetofenona.

encuentran su argumentación física las regularidades, antes establecidas de forma puramente empírica.

Por ejemplo, el benceno (fig. 37) tiene en la zona de 240—260 nm una banda característica con varios máximos (estructura fina): la introducción de grupos alquilos o de otros sustituyentes, que no tengan enlaces múltiples o parejas electrónicas libres, no cambia el carácter del espectro, sólo desplazando algo la absorción hacia el lado de las ondas largas. Pero el anillo bencénico entra en conjugación con los enlaces múltiples o con las parejas electrónicas libres del sustituyente, entonces el carácter del espectro cambia como puede verse en el ejemplo del espectro de absorción del benzaldehído (fig. 38). De esta manera, no sólo desaparece la estructura fina, sino que aumenta la absorción en 100 veces (¡en la figura el eje vertical tiene la escala logarítmica!).

De este modo, los *espectros ultravioletas* (el intervalo de ondas de 200—400 nm) dan valiosa información sobre la estructura de las moléculas orgánicas. La absorción en esta zona está relacionada con la excitación de los electrones de valencia, por esto los espectros ultravioleta reflejan especialmente bien la estructura de los sistemas con electrones movibles, en particular de los compuestos aromáticos.

Los cuantos de irradiación a grandes longitudes de ondas (rayos infrarrojos) son portadores de una energía relativamente pequeña, ésta puede provocar la oscilación de los átomos en las moléculas. La energía de la oscilación de los átomos depende de su propia naturaleza y del carácter del enlace en la molécula (o sea, con cuáles átomos y por qué vía se efectúa este enlace). Por esto los *espectros de absorción infrarrojos* (intervalo de ondas de 1—10 μ, o sea, de una frecuencia del orden de 500—5000 cm^{-1}) dan información en especial valiosa sobre la estructura de las moléculas de los compuestos orgánicos. Como ejemplo en la fig. 39 se muestra el espectro I. R. de la acetofenona $C_6H_5—CO—CH_3$.

La banda de 1680 cm^{-1} es provocada por las oscilaciones del grupo carbonilo: esta banda característica alrededor de en 1700 cm^{-1} la tienen todos los compuestos carbonílicos. Las bandas de 1600, 1580, 1450, 755 y 690 cm^{-1} caracterizan el anillo

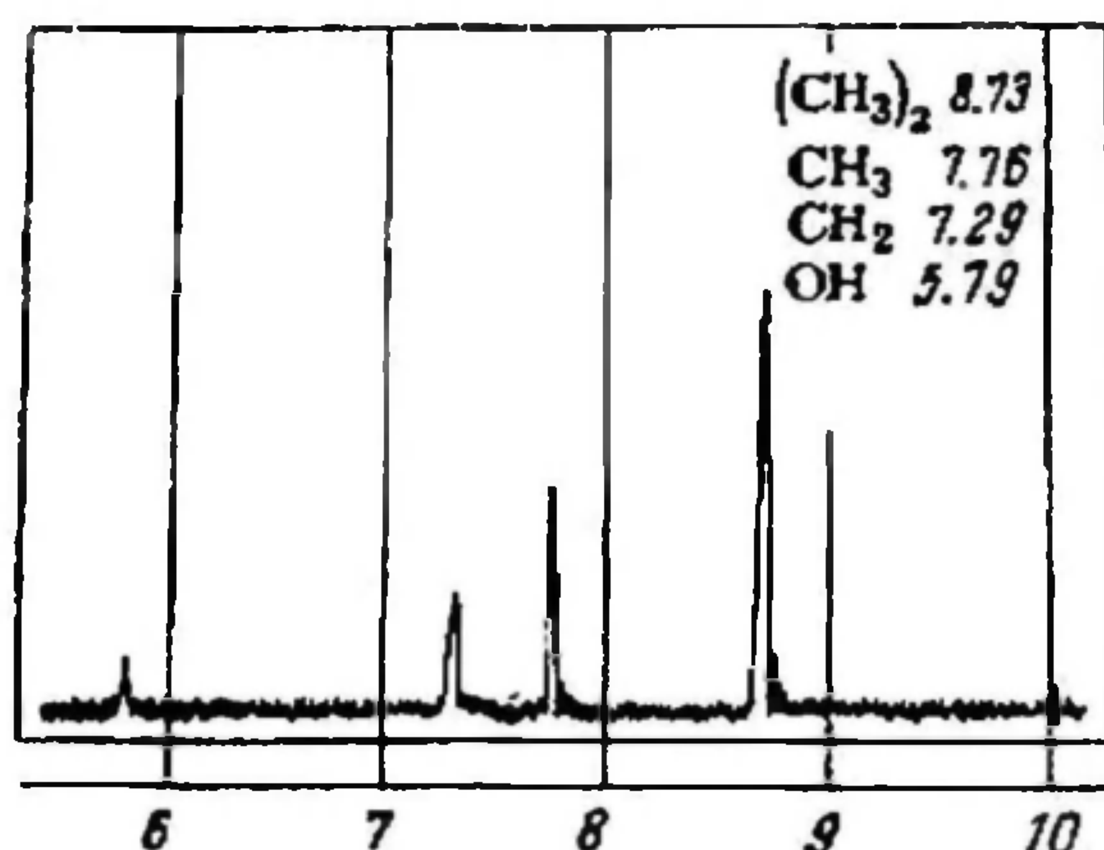


Fig. 40. Espectro de resonancia magnética nuclear del alcohol diacetónico

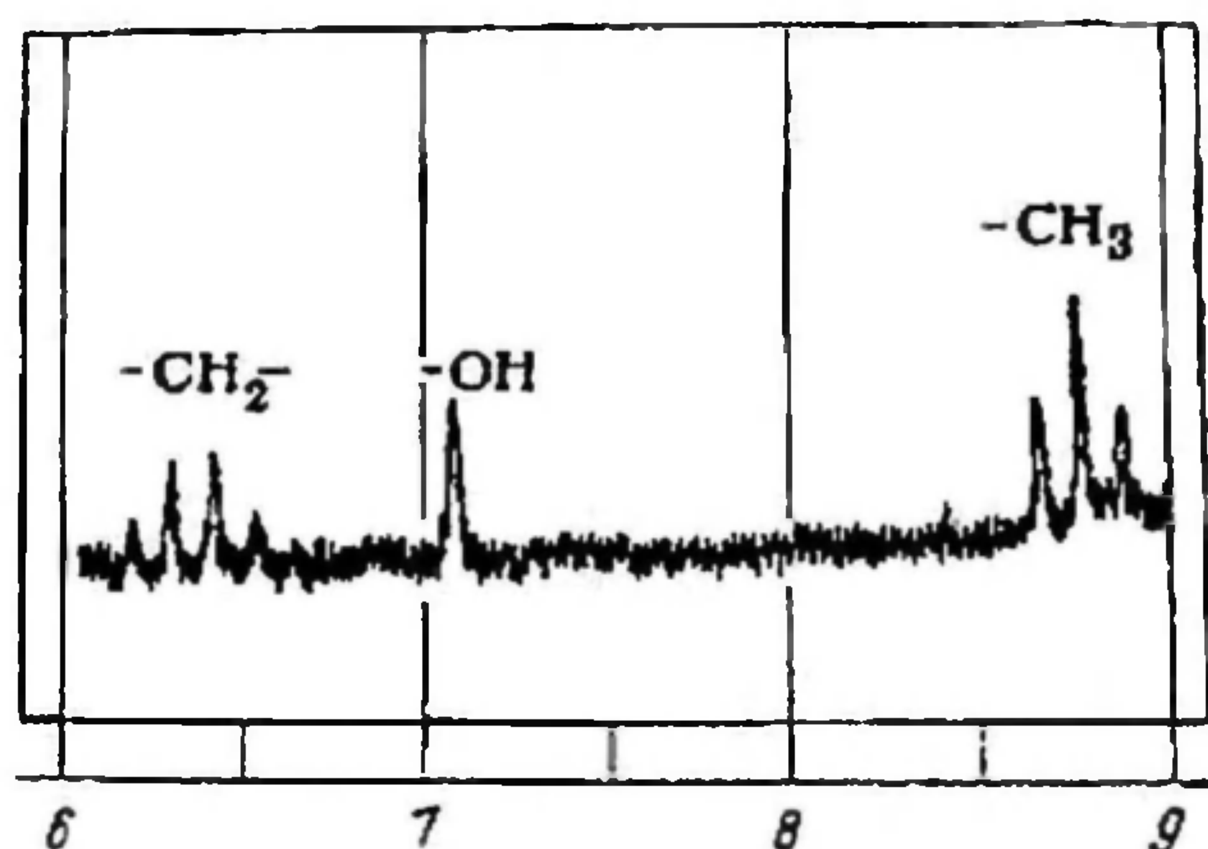


Fig. 41. Espectro de resonancia magnética nuclear del etanol.

bencénico monosustituido, las bandas de 1430 y 1360 cm^{-1} pertenecen al grupo metilo.

Gran importancia en los últimos años han adquirido los *espectros de resonancia magnética nuclear* (RMN). Sin entrar en detalles, podemos señalar que en este caso se mide la absorción de las irradiaciones electromagnéticas de muy alta frecuencia (o sea, de las ondas largas). La RMN tiene relación con frecuencias de 0,1—0,01 cm^{-1}, o sea, con la zona de ondas radioeléctricas centimétricas: debido a esto, el método de RMN se nombra *radioespectroscopia.* Con la mayor frecuencia este método se emplea en forma de resonancia magnética *protónica* (RMP) lo que permite obtener una característica exacta de los átomos de hidrógeno, que están presentes en el compuesto a analizar.

El espectro RMN del alcohol diacetónico $(CH_3)_2COH—CH_2—$ $—CO—CH_3$ (fig. 40) es muy sencillo: a cada tipo de átomos de hidrógeno le corresponde una señal en forma de una línea aislada. Este tipo de espectro atestigua que en este compuesto entre los protones de diferentes tipos no existe ninguna interacción;

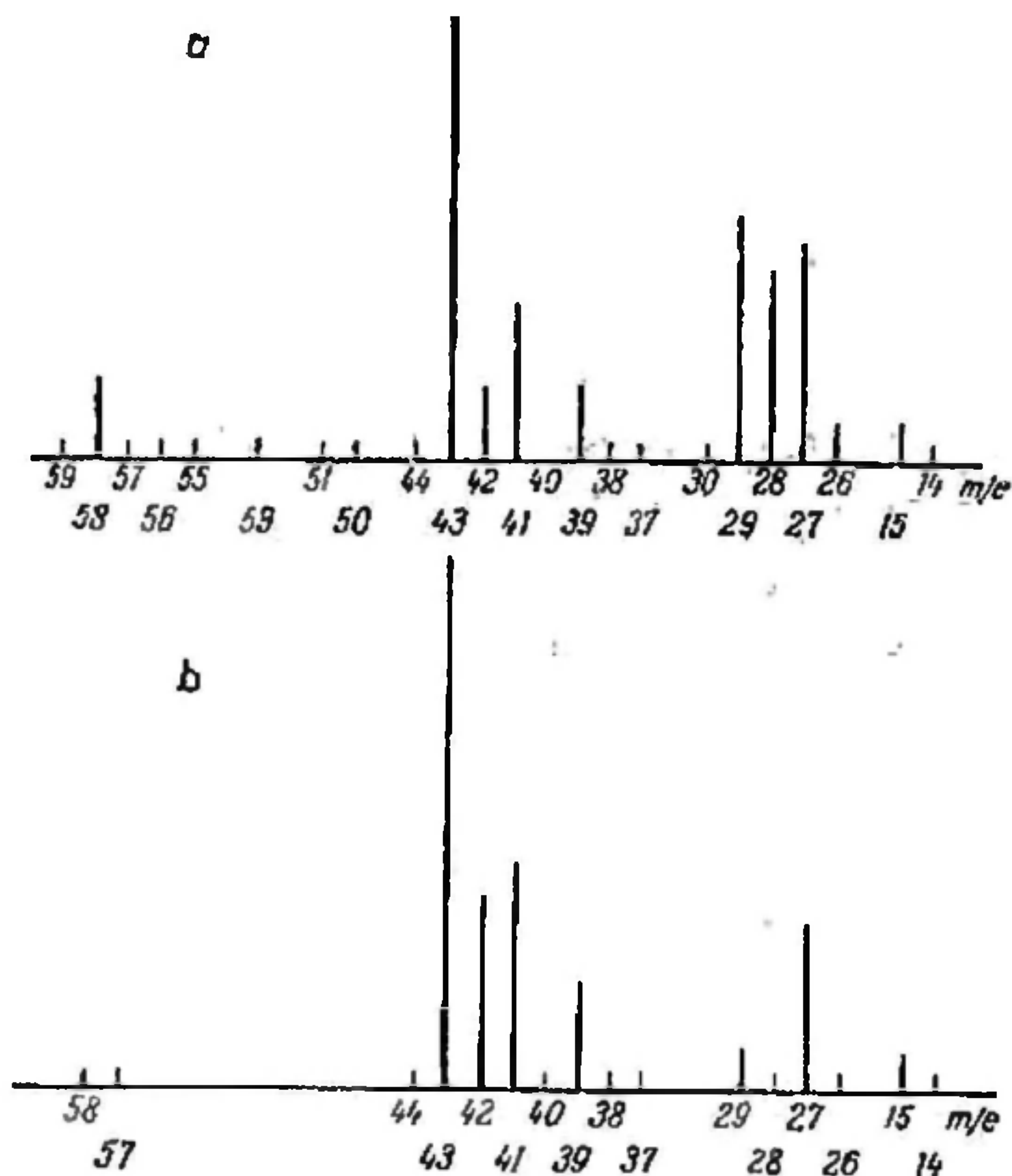


Fig. 42. Espectro de masa del butano (*a*) y del isobutano (*b*).

esto ocurre porque todos los agrupamientos que contienen hidrógeno están aislados unos de otros: entre éstos se encuentra un átomo de carbono y un grupo C=O, que no posee protones.

Aunque el alcohol etílico es un compuesto más simple que el alcohol diacetónico, su espectro mostrado en la fig. 41 es más complejo que el espectro del alcohol diacetónico. En el alcohol etílico se manifiesta la interacción entre los protones que se encuentran en los átomos contiguos. Como resultado, en lugar de líneas aisladas surgen grupos de éstas (*desdoblamiento de las líneas como resultado de la interacción espín-espín*). Un análisis cuidadoso del carácter del desdoblamiento arroja datos adicionales sobre la estructura de la molécula. De esta manera, en los espectros RMN se emplean dos tipos de información: el *desplazamiento químico* (posición de la señal) y las *constantes de interacción espín-espín*.

El método RMN es el método de investigación de los compuestos orgánicos más potente de los que se emplean actualmente. Este da información no sólo sobre la estructura química y espacial de la sustancia, sino que permite con frecuencia valorar experimentalmente la electronegatividad de algunos grupos, la dirección y fuerza de los efectos electrónicos inductivos y mesómeros.

A los métodos espectroscópicos pertenece también el de *espectro polarimetría*. Este método se emplea para la investigación de las sustancias ópticamente activas, permitiendo obtener valiosos datos sobre la estructura, configuración y conformación de éstas. Este se diferencia del método de polarimetría corriente en que la medición de la magnitud de la rotación se efectúa a diferentes longitudes de ondas obteniendo un singular "espectro de rotación", nombrado *curva de dispersión de la rotación óptica*.

Espectrometría de masa se nombra el método de investigación de las sustancias orgánicas, basado en el estudio de los "iones de fragmentación", que se forman bajo la acción de un "golpe electrónico" de un haz de electrones con una energía de varias decenas de electrón-voltio. Los resultados se obtienen en forma de *espectros de masa*, en los cuales se registran los tipos de "iones de fragmentación" obtenidos (la característica de cada uno de estos es la relación entre la masa y la carga, m/e) y la intensidad de cada línea espectral de masa que refleja el número de iones del tipo dado que se forman. Con la ayuda de la espectrometría de masa se determina la estructura de los compuestos orgánicos y la masa molecular. Ya pequeñas diferencias en la estructura se reflejan en los espectros de masa, como puede observarse en el ejemplo del espectro de masa del butano y del isobutano (fig. 42).

Además de emplearse en los laboratorios científicos, la espectrometría de masa puede utilizarse también como método de control en la petroquímica y otras ramas de la industria.

La *resonancia electrónica paramagnética* (REP) está basada en el fenómeno de la absorción de las ondas electromagnéticas por las sustancias paramagnéticas en un campo magnético constante. Poseen propiedades paramagnéticas, en particular, los radicales libres, para la detección e investigación de los cuales precisamente se emplea el método REP en la Química orgánica.

CONCLUSIÓN

La historia de la existencia de la Química orgánica como tal data aproximadamente de 150 años. Surgida como una ciencia sobre las sustancias de la Naturaleza viva, la Química orgánica posteriormente se dirigió, en un grado significativo, hacia el estudio de compuestos sintéticos. Los éxitos de la Química orgánica sintética sirvieron ya en el siglo pasado de base para la creación de ramas enteras de la industria, como son la producción de colorantes sintéticos, preparados medicinales, sustancias explosivas. Ya en nuestro siglo, basándose en la utilización del petróleo se ha desarrollado la industria de la síntesis orgánica pesada, la producción de gran tonelaje de hidrocarburos puros, alcoholes, cetonas, ácidos y sus derivados, que son a la vez la materia prima para la obtención de variados productos. En la rama de gran volumen y de una importancia primordial se desarrolló la obtención de compuestos sintéticos de alto peso molecular. Si de pronto, por una magia maligna, desapareciera todo lo que ha sido preparado con ayuda de la Química orgánica sintética, el hombre quedaría sin ropa y calzado, sin la mayoría de los objetos de uso doméstico, medicinas y de otras muchas cosas. La obtención de sustancias beneficiosas y materiales cada vez más nuevos, es también en la actualidad una importante tarea de la Química orgánica.

Ya ha pasado aquel tiempo en que se podían obtener las sustancias necesarias de forma casual: ahora se puede planificar con un determinado grado de probabilidad la dirección de la búsqueda. Pero el problema del conocimiento profundo de la relación entre la estructura y las propiedades físicas, químicas y fisiológicas de las sustancias sigue siendo en el futuro cercano uno de los problemas científicos más importantes en la rama de la Química orgánica. El éxito de la resolución de los problemas teóricos y prácticos se determina por el desarrollo de los medios de investigación, como son la síntesis, el análisis, diferentes métodos fisicoquímicos.

Los especialistas en Química orgánica siempre se ocuparon de la investigación de las sustancias naturales. Ahora, cuando en unión con la Biología, la Química orgánica se ha acercado a la comprensión de los fundamentos químicos de la vida, esta dirección ha adquirido una especial importancia, no sólo teórica, sino también la práctica. Esto crea un fundamento científico para luchar contra las enfermedades más graves, para elevar la productividad en la agricultura.

La Química orgánica, gracias a su contacto con todos los aspectos de la actividad multifacética del hombre, representa una de las bases del progreso científico-técnico.

ÍNDICE ALFABÉTICO